QUANTITATIVE INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROXYLGRUPPENBELEGUNG VON ALUMINIUMOXID UND SILICIUMDIOXID

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ralf Wagner
aus Düsseldorf

Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0028

QUANTITATIVE INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROXYLGRUPPENBELEGUNG VON ALUMINIUMOXID UND SILICIUMDIOXID

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Ralf Wagner

aus Düsseldorf

Düsseldorf

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1984 bis April 1987 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten danke ich besonders für seine stete Diskussionsbereitschaft, Aufgeschlossenheit und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus sei für das Interesse an der Arbeit und für die Bereitstellung von Institutsmitteln gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Grundlagen und Vorteile der FTIR - Spektroskopie	4
2.2	Oberflächenmodelle der Oxide	6
2.2.1	γ-Aluminiumoxid	6
2.2.2	Siliciumdioxid	9
3	Experimenteller Teil	12
3.1	Apparativer Aufbau	12
3.1.1	Spektrometer	12
3.1.2	Küvetten	12
3.1.3	Heizung	13
3.1.4	Vakuumlinie	14
3.2	Probenherstellung und Charakterisierung der Substanzen	17
3.3	Versuchsdurchführung	18
3.3.1	Rehydratisierung	18
3.3.2	Dehydratisierung	19
3.3.2.1	Dehydratisierung deuteroxylierter Oxide	19
3.3.2.2	Dehydratisierung hydroxylierter Oxide	20
3.4	Auswertung der Spektren	21
3.4.1	Darstellung und Korrektur der Spektren	21
3.4.2	Integrale und maximale Extinktionen	21

3.4.3	Berechnung des integralen Extinktionskoeffizienten	22
3.4.4	Genauigkeit der Extinktionsmessung	23
3.5	Eichmessungen	23
3.5.1	Dosierung des Wasserdampfes	23
3.5.2	Eichung der Gasküvette	25
3.5.2.1	Eichung mit D_2O	25
3.5.2.2	Eichung mit HDO	28
3.5.3	Blindversuche zur successiven Desorption	33
4	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	Integrale Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids	34
4.1.1	Orientierende Messung zur Rehydratisierung von Aluminiumoxid (Adsorptionskinetik)	34
4.1.2	Der integrale Extinktionskoeffizient assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3	37
4.1.2.1	Messungen an hydroxyliertem γ-Al_2O_3	38
4.1.2.2	Abschätzung des Verhältnisses der beiden Rehydratisierungsmechanismen	45
4.1.2.3	Koordinativ gebundenes Wasser als Vorstufe zum dissoziativen Rehydratisierungsmechanismus	48
4.1.2.4	Messungen an deuteroxyliertem γ-Al_2O_3	50
4.1.2.5	Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der OD- Gruppen von der Rehydratisierungstemperatur	54
4.1.3	Der integrale Extinktionskoeffizient assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen von α-Al_2O_3	62
4.1.4	Zusammenfassung der durch successives Rehydratisieren erhaltenen Ergebnisse	72

4.1.5	Der integrale Extinktionskoeffizient der Oberflächenhydroxylgruppen auf γ-Al_2O_3 und α-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der OH- Gruppenbelegung	73
4.1.5.1	Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 mit D_2O	74
4.1.5.2	Ermittlung der Hydroxylgruppenbelegung einer γ-Al_2O_3 - Probe aus dem IR - Spektrum	91
4.1.5.3	Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3 mit D_2O	96
4.1.6	Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 durch successive Desorption von D_2O	102
4.2	Integrale Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von Siliciumdioxid	115
4.2.1	Messungen an deuteroxyliertem SiO_2	115
4.2.2	Messungen an hydroxyliertem SiO_2	125
5	Zusammenfassung	135
Literaturverzeichnis		139

1 Einleitung und Problemstellung

In der chemischen Industrie werden Reformierkatalysatoren in großem Umfang eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung klopffester Treibstoffe aus Erdöl spielen sie eine große Rolle bei der Verarbeitung der wenig klopffesten Anteile an Normalkohlenwasserstoffen im Benzin zu ihren isomeren, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Hauptsächlich werden Edelmetall / Träger - Kontakte mit einem Edelmetallgehalt von 0,3 % bis 1,0 % eingesetzt. Träger in diesen bifunktionellen Katalysatoren sind meist Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder auch gemischte Silicium - Aluminiumoxide. Beide Komponenten eines bifunktionellen Metall / Träger - Katalysators zeigen katalytische Eigenschaften / 1, 2 /. Die metallische Komponente, in der Regel ein Metall der VIII. Nebengruppe, katalysiert Hydrier- und Dehydrierreaktionen, während der Träger die Isomerisierungsreaktionen der Kohlenwasserstoffe fördert / 3, 4, 5 /.

Die katalytische Aktivität der Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3, $SiO_2 - Al_2O_3$) ist abhängig von der Herstellung und Vorbehandlung des Oxids. Insbesondere wird eine Aktivität der Träger erst durch Ausheizbehandlungen bei hohen Temperaturen, wobei sich auf der Oberfläche des Trägers aktive Zentren ausbilden, erzielt / 6, 7, 8 /. Adsorbiertes Wasser modifiziert in besonderem Ausmaß die Oberflächeneigenschaften der Oxide, d.h. ihre Aktivität ist abhängig von der Oberflächenhydroxylgruppenbelegung. Der Einfluß des adsorbierten Wassers zeigt sich bei der

UNIV. LEIDEN NED.

bekannten katalytischen Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid / 9 - 12 /, bei Isomerisierungsreaktionen / 3 - 5 / und vielen anderen Reaktionen. Weiterhin ist in der HPLC mit nicht modifizierten Adsorbentien die Oberflächenhydroxylgruppenbelegung des Adsorbens entscheidend für die Trennleistung / 13 /.

Auch bei IR- spektroskopischen Untersuchungen zum Wasserstoff - Spillover - Effekt / 14 - 18 / an edelmetallbelegten Oxiden wird eine Abhängigkeit der H - D - Austauschgeschwindigkeit der Oberflächenhydroxylgruppen von der Hydroxylgruppenbelegung des Trägers beobachtet. So ist an Proben mit nur geringer OH- Gruppenbelegung nur ein langsamer H - D - Austausch zu verzeichnen, während die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender OH- Gruppenbelegung ansteigt.

Bei IR- spektroskopischen Untersuchungen ist eine quantitative Erfassung der OH- Gruppenbelegung der Trägermaterialien bisher nur indirekt aus der Abhängigkeit der Belegung von der Dehydratisierungstemperatur möglich gewesen / 19 - 21 /. Die direkte Bestimmung der OH- Gruppenbelegung aus den IR- Spektren der Oxide setzt die Kenntnis der integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen voraus und ist mit den wenigen quantitativen Daten, die bisher vorliegen / 22 - 24 /, nicht möglich.

In Anbetracht der großen Bedeutung der IR - Spektroskopie bei der Untersuchung oxidischer Trägermaterialien / 25, 26 / sollen in dieser Arbeit quantitative Methoden erarbeitet werden, die eine Bestimmung der integralen Extinktionskoeffizienten der

Oberflächenhydroxylgruppen von Oxiden gestatten. Problematisch ist, daß der Extinktionskoeffizient der OH - Valenzschwingungsbande empfindlich davon abhängt, ob eine H - Brückenwechselwirkung vorliegt / 27 /, so daß ein geschlossenes Bild erst durch die Bestimmung der Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von der OH- Gruppenbelegung (Assoziationsgrad) des Oxids erhalten wird.

Aufgrund ihrer großen technischen Bedeutung wurden die Träger Aluminiumoxid und Siliciumdioxid für die Untersuchungen ausgewählt.

2 Grundlagen

2.1. Grundlagen und Vorteile der FTIR - Spektroskopie

In der Fouriertransform - IR - Spektroskopie (FIIR - Spektroskopie) wird zunächst ein Interferogramm der polychromatischen Strahlung der Strahlungsquelle (z. B. Globar) in einem Michelson - Interferometer erzeugt. Das Interferogramm wird durch die Probe verändert und anschließend von einem Detektor registriert. Die gemessene Strahlungsintensität I (x) ist eine Funktion der Wegdifferenz x der beiden Interferometerstrahlen. Über Gleichung (1) ist der Zusammenhang mit der zu einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gehörenden Intensität I ($\tilde{\nu}$), d. h. dem Spektrum gegeben :

$$I (x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I (\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}x \cdot d\tilde{\nu} \qquad (1)$$

Gleichung (1) ist die eine Hälfte eines Fourier - Transformationspaares, der andere Teil ist :

$$I (\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I (x) \cos 2\pi\tilde{\nu}x \cdot dx \qquad (2)$$

Gleichung (1) stellt eine gerade Funktion dar, d. h. die Interferogramme links und rechts der Wegdifferenz x = 0 sind equivalent. Aus Gleichung (2) folgt dann :

$$I (\tilde{\nu}) = 2 \int_{0}^{+\infty} I (x) \cos 2\pi\tilde{\nu}x \cdot dx \qquad (3)$$

Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der FTIR - Spektroskopie wird in / 28, 29 / gegeben. Hier sei nur kurz auf die für diese Arbeit wichtigen Vorteile der FTIR - Spektroskopie gegenüber der dispersiven Methode eingegangen :

a) Multiplex - (Fellget -) Vorteil / 30 /

Die Anzahl der Spektralelemente M im Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_2$, gemessen mit der Auflösung $\delta\tilde{\nu}$, ist gleich :

$$M = \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{\delta\tilde{\nu}} = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\delta\tilde{\nu}} \qquad (4)$$

Das Signal - zu - Rausch - Verhältnis (S / N) dispersiver Geräte ist proportional zu $(T / M)^{1/2}$ (T = Meßzeit für den Spektralbereich $\Delta\tilde{\nu}$), jedes Spektralelement M ist nur in der Zeit T / M meßbar.

In der FTIR - Spektroskopie dagegen werden alle Spektralelemente gleichzeitig gemessen und das S / N ist hier proportional zu $T^{1/2}$, wodurch sich eine Verbesserung gegenüber dispersiven Geräten ergibt. Bei gleicher Aufnahmezeit resultiert in der FTIR - Spektroskopie ein besseres S / N, oder bei gleichem S / N werden geringere Aufnahmezeiten benötigt.

b) Energie - (Jacquinot -) Vorteil / 31 /

Strahlungsverluste treten bei dispersiven Geräten an den Ein- und Austrittsspalten der Monochromatoren auf. Dispersive Elemente entfallen in der FTIR - Spektroskopie, daher steht ein größerer Anteil der insgesamt vorhandenen Strahlungsintensität zur Verfügung, woraus eine Verbesserung des S / N resultiert.

c) Messungen bei hohen Temperaturen

Transmissionsmessungen bei hohen Temperaturen können bei dispersiven Geräten durch einen Emissionsanteil, verursacht durch

die heiße Probe, verfälscht sein. Die von heißen Proben aus emittierte Strahlung ist nicht moduliert und wird daher vom Datensystem des FTIR - Spektrometers nicht erkannt.

d) Elektronische Datenverarbeitung

Das in einem FTIR - Spektrometer vorhandene Datenerfassungs- und Speicherungssystem ermöglicht eine Vielzahl von Auswertemöglichkeiten, von denen hier nur einige genannt werden :

Die Spektren können gegen beliebig wählbare Untergrundspektren dargestellt werden (Analyse von Differenzspektren);
Zwei Absorptionsspektren können in einem frei wählbaren Verhältnis voneinander subtrahiert werden (Eliminierung störender Absorptionen,wie z. B. Wasserdampf, CO_2);
Die routinemäßige Auswertung integraler Extinktionen einer großen Anzahl von Spektren ist ohne nennenswerten Zeitaufwand möglich.

2.2 Oberflächenmodelle der Oxide

2.2.1 γ-Aluminiumoxid

Peri / 32 / stellte das erste Modell der Oberflächenstruktur des γ-Al_2O_3 vor. Ausgehend von einer vollständig hydratisierten 100 - Grenzfläche eines Spinell - Gitters wird die Dehydratisierung mit Hilfe der Monte - Carlo - Methode / 33 / zunächst unter der Bedingung simuliert, daß nur zwei benachbarte OH-Gruppen zu einem Molekül Wasser kondensieren, ohne daß es zur Ausbildung von Defektstellen auf der Oberfläche kommt. So können etwa 67 % der ursprünglich vorhandenen OH- Gruppen entfernt

werden. Es verbleiben hauptsächlich OH- Gruppen, die mindestens noch einen Nachbarn haben, neben einer geringen Anzahl von OH-Gruppen, die nur noch von Oxidionen umgeben sind.

Erlaubt man während der Dehydratisierung auch die Ausbildung von Defektstellen, können 82 % der ursprünglich vorhandenen OH-Gruppen desorbieren, der Anteil an isolierten OH- Gruppen an den noch verbliebenen OH- Gruppen hat zugenommen.

Wird zusätzlich die Wanderung von OH- Gruppen auf der Oxidoberfläche zugelassen, können auf diese Weise 90 % der OH- Gruppen entfernt werden, die Oberfläche weist dann nur noch isolierte OH- Gruppen auf.

In Abhängigkeit von der Anzahl an nächsten Oxidnachbarn unterscheidet Peri fünf verschiedene Typen von OH- Gruppen auf der Oxidoberfläche, die sich in der Elektronendichte der OH - Bindung unterscheiden. Die Schwingungsfrequenzen der OH- Gruppen nehmen mit der Anzahl an nächsten Oxidnachbarn ab, während die relativen Intensitäten proportional zur Häufigkeit eines Typus angenommen werden.

Das Modell von Peri kann das Auftreten verschiedener OH- Gruppen auf der γ-Al_2O_3 - Oberfläche, sowie ihre Lage und relative Intensität im IR- Spektrum qualitativ deuten. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von der Zahl der nächsten Oxidnachbarn steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Tsyganenko / 34 /, Borello / 35 / und Morterra / 36 /, die die unterschiedlichen Frequenzen der isolierten OH- Gruppen auf eine

unterschiedliche Koordination zu Kationen im Gitter zurückführen. Ein weiterer Nachteil des Modells ist darin zu sehen, daß in Vereinfachung des kristallographischen Aufbaus nur die 100 - Grenzfläche und eine oktaedrische Koordination des Al^{3+} berücksichtigt wird.

In Erweiterung des Peri - Modells betrachten Knözinger und Ratnasamy / 6 / die 100, 110 und 111 - Grenzflächen eines Spinells. Der Ersatz der auf der Oberfläche befindlichen Oxidionen durch OH- Gruppen liefert eine vollständige Monoschichtbelegung. Je nach Art der Grenzfläche erhält man eine unterschiedliche Anzahl von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al^{3+} - Ionen. Für die OH- Gruppen resultieren so fünf unterschiedliche Konfigurationen, die sich bezüglich ihrer Lage und Bindung zu benachbarten Al^{3+} - Ionen unterscheiden. Den verschiedenen OH- Gruppen wird eine Formalladung zugeordnet, die sich nach Abdissoziation des Protons ergibt. Die Aciditätsabstufung der einzelnen OH- Gruppen wird so vorgenommen, daß OH- Gruppen mit hoher negativer Formalladung am O - Atom als basisch, OH- Gruppen mit geringerer negativer Ladung am O - Atom als sauer bezeichnet werden. Die Schwingungsfrequenzen der basischen OH- Gruppen sind größer als die der sauren OH- Gruppen. Die Dehydratisierung soll in der Weise erfolgen, daß immer eine basische und eine saure OH- Gruppe zu einem Molekül Wasser kondensieren.

Ebenso wie Peri gelangen Knözinger und Ratnasamy zu fünf unterschiedlichen Typen von Oberflächenhydroxylgruppen für γ -Al_2O_3, während IR- spektroskopisch mindestens neun verschiedene Typen von OH- Gruppen auf γ-Al_2O_3 nachgewiesen wurden / 37, 38 /.

Des weiteren wird die Dehydratisierung nur unbefriedigend gedeutet, da der vorgeschlagene Mechanismus bei kleinen Belegungen unwahrscheinlich wird, die Dehydratisierung dürfte dann eher nach den Vorstellungen von Peri (Wanderung von OH- Gruppen) erfolgen. Ebenso werden Gitterfehlstellen nicht in die Betrachtungen mit einbezogen.

Baumgarten und Hollenberg / 39 / erweitern die beiden Modelle von Peri und von Knözinger / Ratnasamy, indem Formalladungen für die einzelnen OH- Gruppen einer Grenzfläche berechnet werden, die sowohl von der Koordination des Al^{3+} - Ions, als auch von dessen näherer Umgebung abhängen. Ebenfalls werden nunmehr auch Kationenfehlstellen berücksichtigt. So werden zehn verschiedene Aciditätsabstufungen der OH- Gruppen erhalten. Die Dehydratisierung des γ-Al_2O_3 soll nach einem ähnlichen Mechanismus, wie bei Knözinger und Ratnasamy beschrieben, verlaufen, wobei auch die Ausbildung neuer basischer OH- Gruppen bei kleinen Belegungen zugelassen wird.

2.2.2 Siliciumdioxid

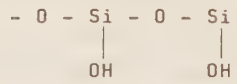
Peri und Hensley / 7 / beschreiben ausgehend von der 100 - Grenzfläche des β-Cristobalits die Dehydratisierung des SiO_2 :

Bei vollständiger Hydratisierung sind an jedes Si - Atom zwei OH- Gruppen gebunden, es liegen nur sogenannte geminale Paare vor :

$$- O - Si(OH)_2 - O - Si(OH)_2 - O -$$

Die Monoschichtkapazität des SiO_2 beträgt dann 6,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$.

Simuliert man die Dehydratisierung des SiO_2 nach der Monte - Carlo - Methode unter der Bedingung, daß nur die Kondensation zweier benachbarter, an verschiedene Si- Atome gebundene OH- Gruppen unter Ausbildung einer Siloxanbrücke erlaubt ist, erhält man eine Belegung von 3,8 $\mu mol_{H_2O}/m^2$. Die beiden an der Kondensation nicht beteiligten OH- Gruppen bilden dann ein sogenanntes vicinales Paar :



Es verbleiben dann 15,4 % isolierte geminale Paare, der Rest besteht aus vicinalen Paaren. Die weitere Dehydratisierung erfolgt durch Kondensation der vicinalen Paare. Wenn alle vicinalen OH- Gruppen desorbiert sind, verbleiben etwa 1,0 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ isolierte geminale Paare. Ungepaarte OH- Gruppen werden bei Temperaturen oberhalb von 1100 K gebildet, der Mechanismus ist noch ungeklärt.

Bei hohen Belegungen beobachtet man im IR- Spektrum neben der scharfen Absorptionsbande der isolierten vicinalen und geminalen OH- Gruppen bei 3745 cm^{-1} auch Banden assoziierter OH- Gruppen im Bereich von 3700 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1}, die physisorbiertem Wasser und assoziierten, chemisorbierten OH- Gruppen zuzuordnen sind. Bei kleinen Belegungen zeigt das Spektrum hauptsächlich die scharfe Absorptionsbande der isolierten OH- Gruppen neben einer schwachen Absorption im Assoziatbereich. Im IR- Spektrum sind die isolierten vicinalen und geminalen Paare praktisch nicht zu unterscheiden. Die beiden OH- Gruppen eines vicinalen

Paares können untereinander eine schwache H - Brückenwechselwirkung zeigen. Bei Belegungen unterhalb von 1,0 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ sollte also keine Assoziation mehr zu beobachten sein, da jetzt nur noch isolierte geminale Paare vorliegen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Apparativer Aufbau

3.1.1 Spektrometer

Die Messungen wurden mit einem FTIR - Spektrometer " FTS 15 E " der Firma Biorad durchgeführt. Es besteht aus einem optischen Teil (Strahlungsquelle, Interferometer, Detektor) und dem Datenverarbeitungssystem (Nova 4X Computer der Firma Data General). Strahlungsquelle ist ein Globar der Firma Shimadzu, die Interferogramme werden mit einem MCT- Detektor (gekühlt mit $N_{2(liq.)}$) der Firma Nicolet registriert.

3.1.2 Küvetten

Die Spektren der Oxide wurden in der in / 40 / beschriebenen Meßküvette, die durch Anbringen von Vakuumhähnen und einer Kugelschliffverbindung für den Betrieb im Vakuum umgerüstet wurde, gemessen. Der Abstand zwischen den beiden Siliciumfenstern der Küvette betrug nicht 0,95 mm, wie in / 40 / angegeben, sondern bei dieser Arbeit 25 mm.

Die Gasspektren wurden in einer neu konstruierten Küvette im zweiten Strahlengang des Spektrometers gemessen (Abb. 1). Im Kühlfinger K der Gasküvette kann ein Reaktionsprodukt (in dieser Arbeit Wasser) zunächst kondensiert werden, nach Beendigung der Reaktion wird der Absperrhahn geschlossen, das Produkt wieder auf Raumtemperatur gebracht und das Spektrum des verdampften Produkts registriert.

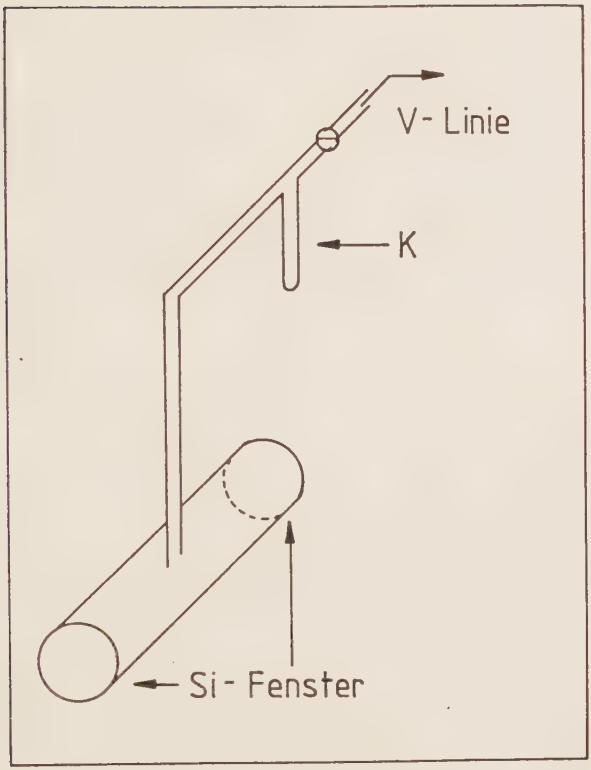


Abbildung 1 : Gasküvette
K : Kühlfinger
⊖ : Absperrhahn

3.1.3 Heizung

Für die Mehrzahl der Messungen war ein rasches Abkühlen der Meßzone, die sich während des Ausheizvorgangs mit erwärmt, auf die gewünschte Meßtemperatur vorteilhaft. Die Küvettenheizung war daher so konstruiert, daß während des Ausheizens der Proben in

der Ausheizzone gleichzeitig die Meßzone der Küvette mit Luft oder Wasser gekühlt werden konnte. Für die in Kapitel 4.1.2.5 beschriebenen Messungen wurde eine Heizung verwendet, in der Meß- und Ausheizzone der Küvette gleichzeitig geheizt werden können. Die Temperatureinstellung erfolgte über zwei getrennte Regelkreise der Firma Metrawatt. Ausheiz- und Meßtemperatur können über ein in der Küvette bewegliches Thermoelement gemessen werden.

3.1.4 Vakuumlinie

Die Dosierung des H_2O oder D_2O erfolgte in der in Abbildung 2 dargestellten Vakuumlinie. Die mit $H_2O_{liq.}$ oder $D_2O_{liq.}$ gefüllten Vorratsgefäße a und b werden in einem Wasserbad thermostatisiert, es stellt sich ein der Temperatur entsprechender Dampfdruck über der Flüssigkeit ein. In den Volumina 1 bis 4 kann dann ein definiertes Volumen Wasserdampf mit bekanntem Druck abgemessen werden. Volumen 5 dient zur Bevorratung einer größeren Menge eines Gases (H_2 oder D_2), das über die Kolben c oder d aufgefüllt werden kann.

Die Druckmessung kann entsprechend dem Meßbereich entweder über ein Öl- oder Hg- Manometer oder aber über die ebenfalls angeschlossenen Ionisations- (Ionivac IM 30 der Firma Leybold Heraeus) und Piranimanometer (Thermovac TM 201 der Firma Leybold Heraeus) erfolgen.

Evakuiert wurde über eine Öldiffusionspumpe der Firma Edwards. Das Endvakuum in der Apparatur einschließlich Küvette

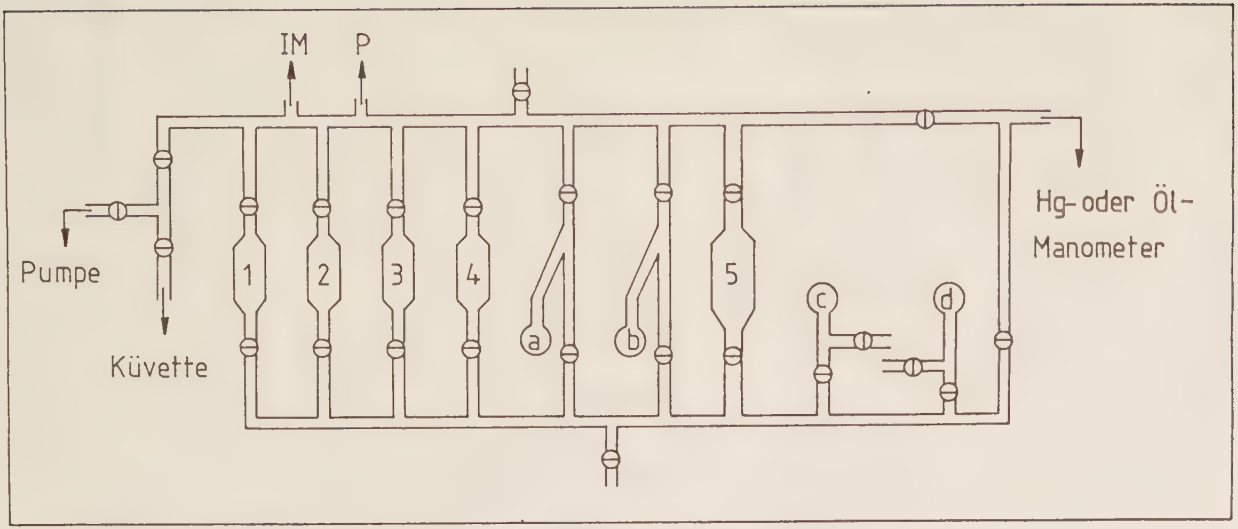


Abbildung 2 : Vakuumlinie

Nr. 1 bis 5 : Vorratsvolumina für Gase
a und b : Vorratskolben für Flüssigkeiten
c und d : Gaseinlaß
IM : Ionisationsmanometer
P : Piranimanometer
⊖ : Hochvakuumhahn

mit Oxidprobe und angeschlossener Gasküvette war kleiner als 0,1 Pa.

Alle Schliffe und Hähne wurden mit Hochvakuumfett Lithelen (eine Lithiumseife) der Firma Leybold Heraeus gefettet.

Die Verbindung Vakuumlinie - Küvette wurde über eine etwa 50 cm lange Brücke hergestellt (Abbildung 3), die den Anschluß eines Manometers, der Gasküvette und einer zusätzlichen Dosiereinrichtung für Wasserdampf ermöglichte.

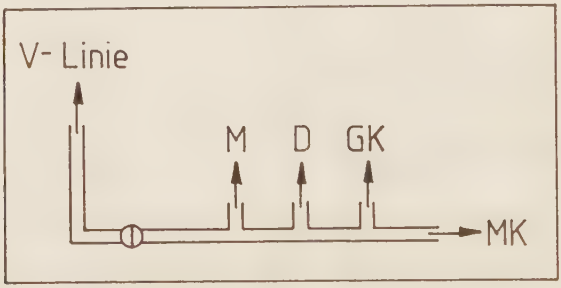


Abbildung 3 : Brücke zur Meßküvette

M : Manometer
D : zusätzliche Dosiereinrichtung
GK : Gasküvette
MK : Meßküvette
⊖ : Hochvakuumhahn

Die zusätzliche Dosiereinrichtung für Wasserdampf (Abbildung 4) erwies sich für die HDO - Eichmessungen (Kap. 3.5.2.2) als zweckmäßig, da hierfür kurze Wege vom Vorratsvolumen Wasserdampf bis zur Gasküvette erforderlich sind. Auf den Glaswänden der Apparatur wird das jeweils verwendete Wasser (H_2O oder D_2O) adsorbiert. Ist nun, wie bei den HDO - Eichmessungen, ein Wech-

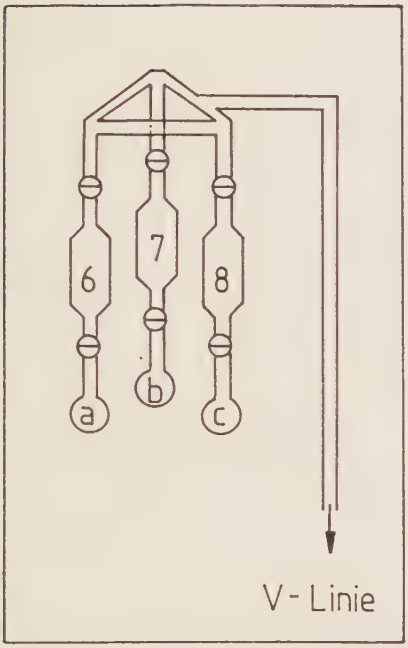


Abbildung 4 : Zusätzliche Dosiereinrichtung für Wasserdampf
Nr. 6 bis 8 : Vorratsvolumina für Gase
a, b, c : Vorratskolben für Flüssigkeiten
⊖ : Hochvakuumhahn

sel von D_2O zu H_2O innerhalb einer Messung nötig, muß die Apparatur zuvor mit H_2O - Dampf gespült werden, da sonst an den Glaswänden mit einem Isotopenaustausch gerechnet werden muß. Kurze Wege verkürzen die Spülvorgänge und damit auch die Meßzeit für die HDO - Eichmessungen. Darüberhinaus können in dieser Dosiereinrichtung H_2O und D_2O gleichzeitig thermostatisiert werden, wodurch ebenfalls die Meßzeiten verkürzt werden.

3.2 Probenherstellung und Charakterisierung der Substanzen

Die Oxide wurden zu Preßlingen mit einem Durchmesser von 22 mm und einem Gewicht von 8 - 10 mg/cm^2 unter einem Preßdruck von 4 MPa verarbeitet. γ-Al_2O_3 wurde zwischen Filterpapierscheiben, die unter einem Druck von 20 MPa vorgepreßt waren, gepreßt, um

ein Kleben des Oxids am Preßwerkzeug zu vermeiden.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Substanzen.

Substanz	Hersteller	Charakterisierung
γ-Al_2O_3 Typ C	Degussa	BET - Oberfläche : 100m^2/g Korngröße : 20 - 30 nm Chloridgehalt : 0,44 %
α-Al_2O_3	Ventron	BET - Oberfläche : 155m^2/g Korngröße : 40 mikron
SiO_2 (Aerosil 130)	Degussa	BET - Oberfläche : 96m^2/g Korngröße : 16 nm Chloridgehalt : 0,025 %
H_2O	-------	Aqua bidest.
D_2O	Ventron	Reinheit 99,8 %
H_2	Messer - Griesheim	Reinheit 99,996 %
D_2	Messer - Griesheim	Reinheit 99,7 %

Tabelle 1: Verwendete Substanzen

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Rehydratisierung

Auf den Glaswänden der Apparatur ist immer etwas H_2O oder D_2O adsorbiert. Damit während der Messung kein Isotopenaustausch mit diesem adsorbierten Wasser stattfindet, muß die Apparatur vor jeder Messung gründlich mit H_2O oder D_2O- Dampf gespült werden. Gleichzeitig werden die Proben so entweder hydroxyliert oder deuteroxyliert. Anschließend wird unter Evakuieren bei der ge-

wünschten Dehydratisierungstemperatur in der Ausheizzone ausgeheizt (etwa 60 min.). Nach Abkühlen auf die Meßtemperatur wird die Vakuumpumpe abgesperrt. Die Rehydratisierung erfolgt dann durch Expansion der mit Wasserdampf gefüllten Vorratsvolumina (Nr. 1 bis 4 der Abb. 2) in die Meßküvette. Zu jedem Rehydratisierungsschritt wird das entsprechende Spektrum registriert. Die genaue Festlegung der Meßbedingungen für die Rehydratisierung der Oxide ist in Kap. 4.1.1 beschrieben.

3.3.2 Dehydratisierung

3.3.2.1 Dehydratisierung deuteroxylierter Oxide

Im vorderen Strahlengang des Spektrometers befindet sich die Küvette, in der die Spektren der Oxide gemessen werden, im hinteren Strahlengang die Gasküvette, in der die Spektren des desorbierten Wassers gemessen werden. Beide Küvetten sind über eine Brücke (Abb. 3) miteinander verbunden. Nach dem Spülen der Apparatur mit D_2O wird evakuiert bis das Endvakuum erreicht ist. Anschließend wird die Pumpe von der Apparatur abgesperrt und der Kühlfinger der Gasküvette (Abb. 1) mit $N_{2\ (liq.)}$ eingekühlt. Dann wird die Probe in der Ausheizzone auf die Dehydratisierungstemperatur geheizt und das desorbierte D_2O kondensiert im Kühlfinger der Gasküvette. Nachdem die Dehydratisierung beendet ist (etwa 10 min.) werden beide Küvetten zugesperrt und das Oxid in die Meßzone gebracht. Während das Spektrum des Oxids im vorderen Strahlengang des Spektrometers registriert wird, wird das im Kühlfinger der Gasküvette kondensierte D_2O wieder auf Raumtemperatur gebracht. Dann werden solange die

Gasspektren des desorbierten D_2O in der Gasküvette registriert, bis die Differenzspektren keine Veränderung mehr anzeigen (Auftauen des D_2O beendet). Jetzt wird ein zweites Oxidspektrum gemessen, das D_2O wieder im Kühlfinger der Gasküvette kondensiert, und beide Küvetten wieder miteinander verbunden. Dann kann ein weiterer Dehydratisierungsschritt erfolgen.

3.3.2.2 Dehydratisierung hydroxylierter Oxide

Wie in Kap. 4.2.2 erläutert, kann das von hydroxylierten Proben desorbierte H_2O nicht direkt, sondern nur dessen Reaktionsprodukt mit D_2O (HDO) quantitativ erfaßt werden, da die Gasspektren des H_2O von den Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes überlagert sind.

Vor Meßbeginn muß die Gasküvette abgesperrt und die Apparatur mit H_2O- Dampf gespült werden, um D_2O- Reste aus vorhergehenden Messungen zu entfernen und einen vollständig hydroxylierten Ausgangszustand des Oxids zu gewährleisten. Dann wird die Küvette mit der Oxidprobe abgesperrt, die Gasküvette geöffnet und die Apparatur gründlich mit D_2O- Dampf gespült. Anschließend wird aus der zusätzlichen Dosiereinrichtung (Abb. 4) eine definierte Menge D_2O im Kühlfinger der Gasküvette eingefroren. Die Gasküvette wird dann wieder abgesperrt und die Apparatur (bei abgesperrter Küvette im vorderen Strahlengang) wieder mit H_2O-Dampf gespült. Dann wird bis zum Erreichen des Endvakuums evakuiert, die Pumpe von der Apparatur abgesperrt und beide Küvetten werden wieder miteinander verbunden. Die Dehydratisierung der Probe erfolgt dann wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

3.4 Auswertung der Spektren

3.4.1 Darstellung und Korrektur der Spektren

Alle Spektren sind entsprechend dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz / 41 / in Extinktion in der Form

$$A_{\tilde{\nu}} \equiv \log_{10} \left(I_{0(\tilde{\nu})} / I_{(\tilde{\nu})} \right) = \epsilon_{(\tilde{\nu})} c d \qquad (5)$$

dargestellt. Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich um 64 - Scan - Aufnahmen mit einer Auflösung von 8 cm^{-1}.

Die Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes sind mit einem vom Hersteller des Spektrometers mitgelieferten Programm weitgehend durch Spektrensubtraktion entfernt worden. Die Absorptionsbanden des atmosphärischen CO_2 wurden im betreffenden Bereich des Spektrums durch eine Gerade ersetzt.

3.4.2 Integrale und maximale Extinktionen

Die integrale Extinktion A_{int} ist definiert zu :

$$A_{int} = \int_{Bande} \log_{10} \left(I_{0(\tilde{\nu})} / I_{(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} \qquad (6)$$

Probe und Vergleichsprobe stimmen in ihren optischen Eigenschaften nicht vollständig überein, daher müssen zur Bestimmung der integralen und maximalen Extinktionen die einzelnen Extinktionen um den Wert der Basislinie an der betreffenden Stelle vermindert werden.

Die Ermittlung der integralen Extinktionen wurde mit einem selbst geschriebenen Programm vorgenommen, das es gestattet, Integra-

tionsgrenzen und Basislinie unabhängig voneinander zu wählen. Darüberhinaus können die Extinktionen der Stützpunkte der Basislinie durch Mittelung über mehrere benachbarte Extinktionen berechnet werden. So werden Zufälligkeiten in der Extinktionsmessung (Rauschen) ausgeglichen. Der Wert der integralen Extinktion wird durch Summation über alle Produkte aus Extinktion bei einer Wellenzahl multipliziert mit der effektiven Auflösung erhalten.

Zur Bestimmung der maximalen Extinktionen dient ein Programm, das den Wert der Basislinie (Bestimmung der Basislinie wie oben) bei einer Wellenzahl von der Extinktion bei der betreffenden Wellenzahl subtrahiert.

3.4.3 Berechnung des integralen Extinktionskoeffizienten

Der integrale Extinktionskoeffizient A´ berechnet sich nach dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz zu

$$A' = A_{int} / cd \qquad (7)$$

In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß das auf den Oxiden adsorbierte Wasser gleichmäßig auf das Volumen des Preßlings verteilt ist. Aus (7) wird dann :

$$A' = A_{int} / (c_{OH} / dF_p) \cdot d = A_{int} \cdot F_p / c_{OH} \qquad (8)$$

Die Kenntnis der Schichtdicke d ist also nicht erforderlich. Bei Angabe der Konzentration c_{OH} in mol und der geometrischen Oberfläche F_p des Preßlings in cm^2 ergibt sich die Dimension des integralen Extinktionskoeffizienten A´ zu cm/mol.

3.4.4 Genauigkeit der Extinktionsmessung

Die Reproduzierbarkeit der Extinktionsmessung wird bestimmt durch die Genauigkeiten, mit denen die Energiespektren von Probe und Vergleichsprobe gemessen werden können, sowie durch die Genauigkeit in der Bestimmung der Wellenzahl. Am Beispiel Anthrachinon in KBr ist für das in dieser Arbeit benutzte Spektrometer die Reproduzierbarkeit der Extinktionsmessung genauer untersucht worden / 42 /. Bei sehr geringer Energie (Pinhole - Experiment) ergibt sich für eine 1 - Scan - Aufnahme, gemessen mit 8 cm^{-1} Auflösung, bei Auswertung der integralen Extinktionen der beiden Banden bei 1678 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} ein Fehler von 0,5 % in der Standardabweichung. Die Wellenzahl wird auf 0,13 cm^{-1} genau bestimmt.

Da unter den Bedingungen dieser Arbeit für die Spektrenaufnahme mehr Energie zur Verfügung steht, als bei den in / 42 / beschriebenen Pinhole - Experimenten, und zudem 64 - oder 256 - Scan - Aufnahmen gemacht wurden, sind die Ergebnisse der Pinhole - Experimente als obere Fehlergrenze für diese Arbeit zu betrachten.

3.5 Eichmessungen

3.5.1 Dosierung des Wasserdampfs

Die Dosierung der zu adsorbierenden Mengen Wasserdampf erfolgt, indem die Vorratsvolumina Nr. 1 bis 8 (Abb. 2 und 4) der Vakuumlinie mit Wasserdampf bekannten Drucks gefüllt werden. Zur quantitativen Bestimmung der abgefüllten Mengen müssen zunächst

die Rauminhalte der Vorratsvolumina bekannt sein. Die Vorratsvolumina wurden ausgelitert, jede Bestimmung wurde fünf mal durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2 :

Volumen Nr.	Rauminhalt (ml)	rel. Fehler (%)
1	0.8	4,0
2	4,2	0,8
3	15,1	0,2
4	66,2	0,1
6	8,0	0,6
7	8,1	0,6
8	8,1	0,6

Tabelle 2 : Rauminhalte der Vorratsvolumina

Die Thermostatisierung der Vorratskolben für H_2O und D_2O erfolgte in einem Wasserbad, dessen Temperatur mit einem regelbaren Thermostaten der Firma Haake eingestellt wurde. Die Temperatur des Wasserbads war über Stunden auf $\pm$ 0,1 K konstant.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von H_2O und D_2O wurde / 43 / entnommen, für dort nicht tabellierte Werte wurde mit Hilfe der Gleichung von Clausius - Clapeyron zwischen zwei tabellierten Werten interpoliert. Die Berechnung der Wasserkonzentration in mol erfolgte dann unter der Annahme idealen Gasverhaltens.

Für das häufig benutzte Volumen Nr. 2 (4,2 ml) sei eine einfache Fehlerbetrachtung für typische Meßbedingungen dieser Arbeit gegeben, um eine obere Fehlergrenze in der Konzentrations-

bestimmung festzulegen.

Für eine Wasserbadtemperatur von 287,1 K erhält man eine Konzentration von 2,79216 μmol_{H_2O}, für eine Badtemperatur von 287.0 K berechnen sich 2,77529 μmol_{H_2O}, der Unterschied beträgt 0,01687 μmol_{H_2O} oder 0,6 %.

Mit 287,0 K Badtemperatur und 4,2 ml Rauminhalt berechnen sich 2,77529 μmol_{H_2O}, mit einem Rauminhalt von 4,1 ml erhält man nur 2,70921 μmol_{H_2O}, der Unterschied beträgt 0,06608 μmol_{H_2O} oder 2,4 %.

3.5.2 Eichung der Gasküvette

3.5.2.1 Eichung mit D_2O

Zunächst wurde die Apparatur gründlich mit D_2O- Dampf gespült, um H_2O - Reste aus der Apparatur zu entfernen. Anschließend wurde die Gasküvette successiv mit definierten Mengen D_2O gefüllt und die entsprechenden Gasspektren mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} registriert.

Nach den Ergebnissen in / 42 / ist es vorteilhafter,die maximale statt der integralen Extinktion zu verwenden, wenn die Halbwertsbreite einer Bande geringer ist als die doppelte Auflösung. Diese Bedingung ist besonders bei Gasspektren, gemessen mit hoher Auflösung, gut erfüllt. Abbildung 5 zeigt einen Teil des Rotationsschwingungsspektrums des $D_2O_{(g)}$, die beiden Pfeile markieren die zur Auswertung verwendeten intensiven Banden bei

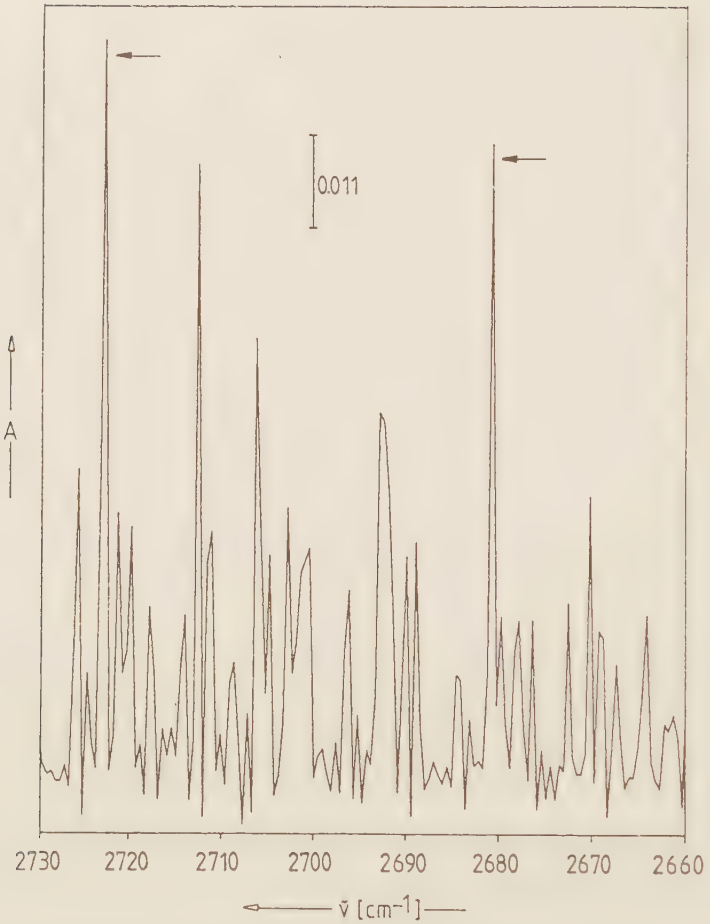


Abbildung 5 : Rotationsschwingungsspektrum von D_2O

Auflösung : 1 cm^{-1}

Referenzspektrum : leere Gasküvette

Meßtemperatur : 295 K

2723,0 cm^{-1} und 2681,1 cm^{-1}.

Aus der Auftragung der maximalen Extinktion der beiden Banden gegen die Konzentration an D_2O (in mol) wird die in Abbildung 6 dargestellte Eichkurve erhalten. Die mit der linearen Re-

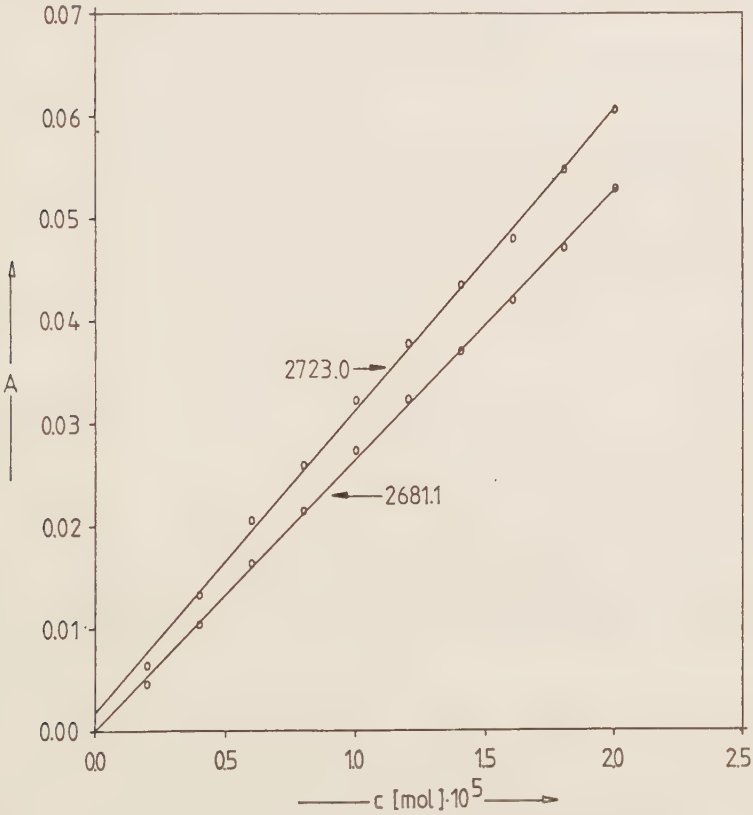


Abbildung 6 : Abhängigkeit der Extinktion A der Banden 2723,0 cm^{-1} und 2681,1 cm^{-1} von der Konzentration c_{D_2O} in der Gasküvette

Basislinie : 2871,0 cm^{-1} bis 2615,9 cm^{-1}

gression berechneten Ausgleichsgeraden wurden zur Bestimmung der D_2O- Konzentrationen verwendet. Der Mittelwert der D_2O-Konzentration, der sich bei Auswertung der beiden Banden ergibt, wurde zur Auswertung der Dehydratisierungsversuche benutzt.

Die Reproduzierbarkeit der Eichmessung wurde überprüft, indem fünf mal nacheinander eine konstante Menge D_2O- Dampf in die Gasküvette gefüllt, das Spektrum registriert und anschließend die Gasküvette wieder evakuiert wurde. Die Ergebnisse der Extinktionsmessung zeigt Tabelle 3 :

$A_{2723,0} \cdot 10^3$	$A_{2681,1} \cdot 10^3$
10,98	8,34
11,24	8,27
10,83	7,58
11,15	7,67
10,35	7,95
$\bar{A}$:10,91 $\pm$ 0,35	$\bar{A}$: 7,96 $\pm$ 0,34

Tabelle 3 : Reproduzierbarkeit der Eichung der Gasküvette mit D_2O- Dampf

Die Standardabweichungen von 3,2 % (2723,0 cm^{-1}) und 4,3 % (2681,1 cm^{-1}) beinhalten nicht nur die Fehler, die bei der Extinktionsmessung auftreten, sondern alle Fehler, die bei der Durchführung der Eichmessung auftreten können.

3.5.2.2 Eichung mit HDO

Die Gasspektren des H_2O sind immer von den Absorptionen des at-

mosphärischen Wasserdampfes überlagert, so daß eine quantitative Bestimmung auf direktem Wege nicht möglich ist. Dagegen kann HDO, das Reaktionsprodukt aus H_2O und D_2O, quantitativ erfaßt werden, da die ν_1 Bande des HDO nicht mehr durch die Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes überlagert ist.

Grundlage der HDO - Eichmessungen ist das Gleichgewicht

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2\ HDO \qquad (9)$$

Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion ist K = 3,75 / 44 - 46 /. Sind die Konzentrationen an D_2O und HDO bekannt, kann die Konzentration an H_2O, die für die Messungen in Kap. 4.2.2 benötigt wird, zusammen mit der Gleichgewichtskonstanten berechnet werden.

Zur Eichung wird zunächst eine bekannte Menge D_2O in der Gasküvette vorgelegt, dann werden successive definierte Mengen H_2O hinzugegeben, und zu jedem Schritt werden die entsprechenden Gasspektren registriert. Ausgewertet wird der Bereich der ν_1 Bande des HDO. Zunächst muß eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Rotationsschwingungsbanden des HDO getroffen werden, da sie mit den Banden des D_2O teilweise überlagert sind.

Die Software des Spektrometers erlaubt es, zwei Absorptionsspektren A1 und A2 mit einem frei wählbaren Faktor f voneinander zu subtrahieren und das resultierende Spektrum A3 abzuspeichern :

$$A3 = A2 - f \cdot A1 \qquad (10)$$

Das Ergebnis einer solchen Subtraktion des D_2O- Spektrums von dem Spektrum einer Mischung aus HDO und D_2O zeigt die Abbildung 7. Anhand des resultierenden HDO - Spektrums wurden zwölf geeignete

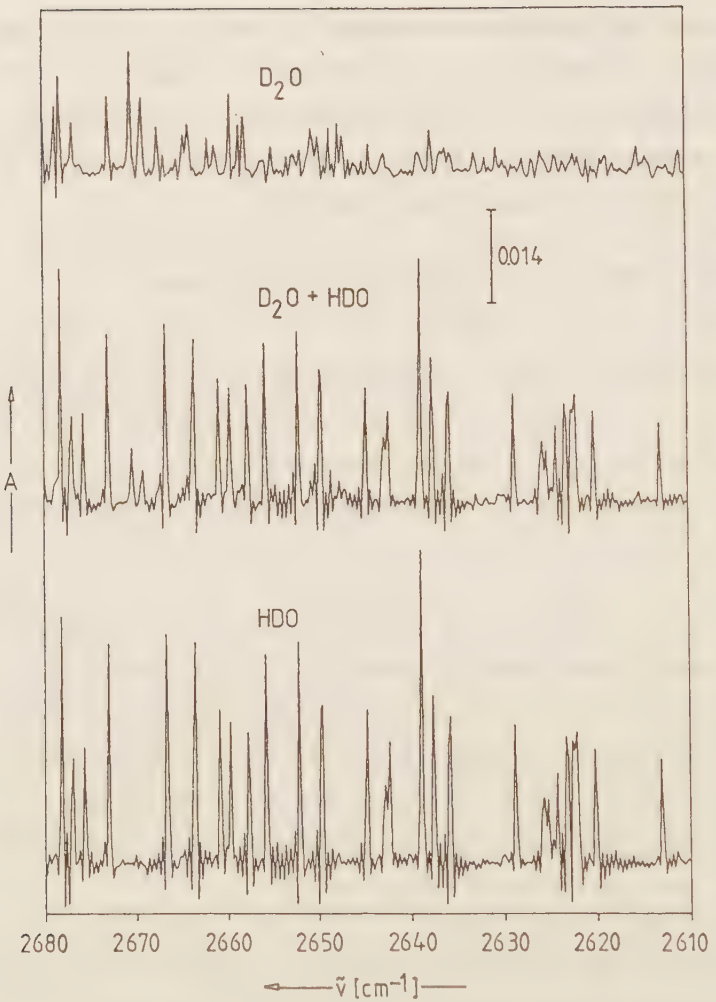


Abbildung 7 : Subtraktion des D_2O-Spektrums von dem Spektrum einer Mischung aus HDO und D_2O
Auflösung : 0,5 cm^{-1}
Referenzspektrum : leere Gasküvette
Meßtemperatur : 295 K

Banden, deren Lage mit den Angaben in / 47 / verglichen wurde, für die weitere Auswertung ausgesucht.

Abbildung 8 zeigt die Extinktion der HDO - Bande bei 2620,3 cm^{-1} in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge H_2O zu einer Vorlage von 9,436 μmol_{D_2O}. Die durchgezogene Kurve ist aus einer Opti-

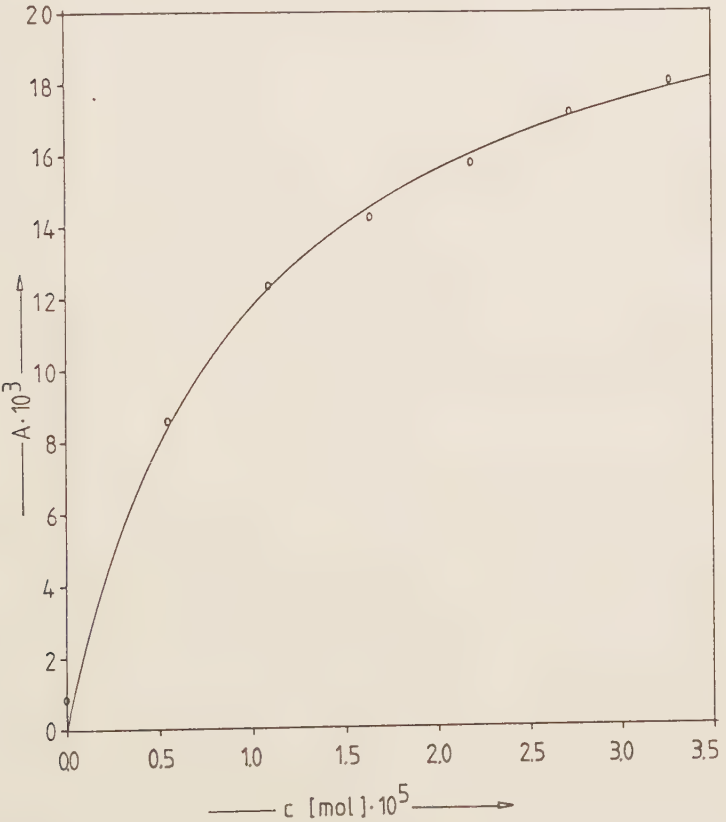


Abbildung 8 : Zunahme der Extinktion der Bande bei 2620,3 cm^{-1} als Funktion der zugesetzten Menge H_2O zu 9,436 μmol_{D_2O}

Basislinie : 2634,3 cm^{-1} bis 2616,7 cm^{-1}

Meßtemperatur : 296 K

mierungsrechnung nach dem Verfahren von Nelder und Mead / 48 / mit folgendem Ansatz erhalten worden :

Nach dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz ist die Extinktion proportional der Konzentration :

$$E_{2620,3} = k \cdot c_{HDO} \qquad (11)$$

c_{HDO} wird aus den bekannten Größen nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet und die Proportionalitätskonstante k wird mit der Optimierungsrechnung bestimmt.

Mit bekanntem k kann nach Gleichung (11) aus der Extinktion einer Bande des HDO die Konzentration an HDO und damit über das Massenwirkungsgesetz wiederum die Konzentration an H_2O berechnet werden. Zur Auswertung der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Messungen wurde der Mittelwert der H_2O- Konzentration, der sich bei Auswertung der zwölf HDO- Banden ergab, verwendet.

Es wurden insgesamt drei Eichmessungen durchgeführt, der relative Fehler der Proportionalitätskonstanten k lag bei durchschnittlich 5 %. Diese im Vergleich zu den mit D_2O durchgeführten Eichmessungen größere Ungenauigkeit ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß sowohl mit H_2O als auch mit D_2O gearbeitet werden muß. Aufgrund einer Desorption des jeweils anders isotopmarkierten Wassers von den Glaswänden der Apparatur sind die einzelnen Konzentrationsbestimmungen ungenauer.

3.5.3 Blindversuche zur successiven Desorption

In den Kapiteln 4.1.6 bis 4.2.2 sind Messungen beschrieben, in denen Wasser von den Oxidproben desorbiert und quantitativ bestimmt wird. In Blindversuchen wurde die Meßküvette ohne Oxidprobe geheizt, um den Anteil an H_2O oder D_2O zu bestimmen, der von den Glaswänden der Küvette und nicht von der Oxidprobe im jeweiligen Temperaturintervall desorbiert. Dieser Anteil wurde dann bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Integrale Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids

4.1.1 Orientierende Messung zur Rehydratisierung von Aluminiumoxid (Adsorptionskinetik)

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der integralen Extinktionskoeffizienten A' der Oberflächenhydroxylgruppen auf Oxiden besteht in der successiven Rehydratisierung in definierten Schritten einer zuvor dehydratisierten Probe. In dieser Arbeit erfolgt die Rehydratisierung in der Weise, daß definierte Mengen Wasserdampf auf die Probe adsorbiert werden. Voraussetzung für die quantitative Auswertung der Messungen ist die vollständige Adsorption des Wasserdampfs.

Vollständige Adsorption liegt dann vor, wenn der Druck in der Apparatur wieder seinen Ausgangswert erreicht hat. Und, falls auf der Probe keine Equilibrierungsprozesse nach der Adsorption erfolgen, sollte die Extinktion im Valenzschwingungsbereich gleichzeitig einen konstanten Wert erreicht haben.

Um einen Überblick über den Verlauf der Rehydratisierung zu erhalten, wurde die Adsorptionskinetik von D_2O- Dampf auf γ-Al_2O_3 bestimmt. Da hierbei eine gute Zeitauflösung wichtig ist, wurde die vom Hersteller des Spektrometers angebotene GC - Software benutzt, die die Spektrenregistrierung in Zeitintervallen von bis hinab zu 0,7 s gestattet.

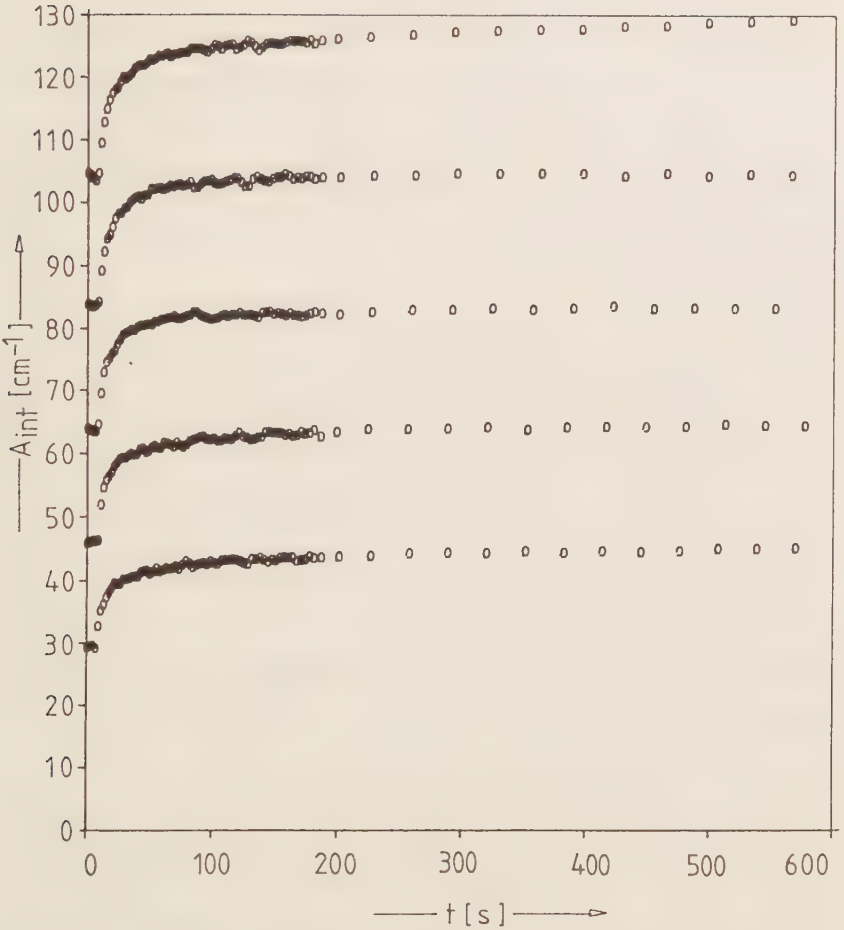


Abbildung 9 : Adsorptionskinetik von D_2O- Dampf an γ-Al_2O_3

Ausheiztemperatur : 833 K
Meßtemperatur : 300 K
Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}
Referenzspektrum : leere Küvette
Rehydratisierung in Schritten zu je 3,0 μmol_{D_2O}

Abbildung 9 zeigt die Adsorptionskinetik von D_2O- Dampf an γ-Al_2O_3 für fünf successive Zugaben von je 3,0 μmol_{D_2O}. Die Probe wurde zuvor bei 833 K dehydratisiert, die Rehydratisierung erfolgte dann bei 300 K. Ausgewertet wurde der OD- Valenzschwingungsbereich von 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}.

Der konstante Anfangsteil wurde kurz vor Adsorptionsbeginn registriert, nach der D_2O- Zugabe steigt die Extinktion steil an und erreicht innerhalb von etwa 50 s einen annähernd konstanten Endwert. Gleichzeitig ist der Druck in der Apparatur wieder auf seinen Anfangswert abgesunken. Der jeweils erreichte konstante Endwert der Extinktion ist der Anfangswert des folgenden Rehydratisierungsschrittes. Equilibrierungsprozesse sind also nicht zu beobachten.

Aufgrund der Adsorptionskinetik wurden folgende experimentelle Bedingungen für die Rehydratisierung festgelegt :

Nach jeder Wasserdampfzugabe werden im Abstand von 1 min. die Spektren registriert, um anhand der Differenzspektren den Verlauf der Adsorption zu kontrollieren. Das zur weiteren Auswertung zu verwendende Spektrum wird aufgenommen, wenn die Differenzspektren keine Veränderung mehr zeigen und der Druck einen konstanten Wert erreicht hat. Dies war i.a. nach 5 min. der Fall.

4.1.2 Der integrale Extinktionskoeffizient assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3

Der integrale Extinktionskoeffizient A´ assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen von Oxiden kann durch successives Rehydratisieren einer zuvor dehydratisierten Probe bestimmt werden :

Die Probe wird bei einer bestimmten Temperatur dehydratisiert und anschließend auf die Rehydratisierungstemperatur abgekühlt. Die so vorbehandelte Probe wird dann in definierten Schritten rehydratisiert, zu jedem Rehydratisierungsschritt registriert man das entsprechende Spektrum des Oxids. Aus der Auftragung der integralen Extinktionen A_{int} gegen die adsorbierte Menge Wasser nach dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz wird der Extinktionskoeffizient erhalten. Man erhält so den Extinktionskoeffizienten der OH- Gruppen, die im Laufe der Rehydratisierung neu gebildet werden.

Die Rehydratisierung der unterschiedlichen Al_2O_3- Modifikationen bei 300 K erfolgt nach den Untersuchungen von Della-Gatta et al. / 49 - 52 / nach einem dissoziativen und einem koordinativen Mechanismus :

a) dissoziativ : $O^{--} + H_2O \longrightarrow 2\ OH^-$ (12)

b) koordinativ : $Al^{3+} + H_2O \longrightarrow Al{-}{-}{-}OH_2$ (13)

Beide Prozesse sind bei 300 K irreversibel. Das Verhältnis der beiden Mechanismen ist abhängig von der Ausgangsbelegung des Al_2O_3 und der Adsorptionstemperatur. Je größer die Ausgangsbelegung und je tiefer die Adsorptionstemperatur, desto größer

ist der Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus. Zudem können beide Prozesse über eine Folgereaktion miteinander verknüpft sein :

$$H_2O_{(g)} \longleftrightarrow H_2O_{(koord.)} \xrightarrow{O^{--}} 2\ OH^- \qquad (\ 14\ )$$

Das zunächst koordinativ gebundene Wasser kann also nach dem dissoziativen Mechanismus weiterreagieren. Ist mit fortschreitender Rehydratisierung eine vollständige Monoschichtbelegung erreicht, so erfolgt im weiteren Verlauf Physisorption des Wassers auf der zuvor aufgebauten OH- Gruppenschicht.

4.1.2.1 Messungen an hydroxyliertem γ-Al_2O_3

Abbildung 10 zeigt eine Serie von Spektren, die während der successiven Rehydratisierung einer hydroxylierten γ-Al_2O_3 - Probe bei 305 K gemessen wurden. Die Probe wurde zuvor bei 869 K dehydratisiert. Die Pfeile kennzeichnen die zur Auswertung der OH- Valenzschwingung verwendeten Integrationsgrenzen von 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}.

Spektrum Nr. 1 zeigt den Ausgangszustand des Oxids vor Rehydratisierungsbeginn. Die Rehydratisierung erfolgte dann in Schritten zu 10 mal je 0,498 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ (Spektrum Nr. 2 bis 11), dann je 2 mal 1,792 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ (Spektrum Nr. 12 und 13). Insgesamt wurden 10,322 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ zur Adsorption angeboten (das letzte Spektrum ist nicht abgebildet), davon wurden 4,485 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ vollständig adsorbiert, danach stieg der Druck in in der Apparatur an. Die Monoschichtkapazität des γ-Al_2O_3 be-

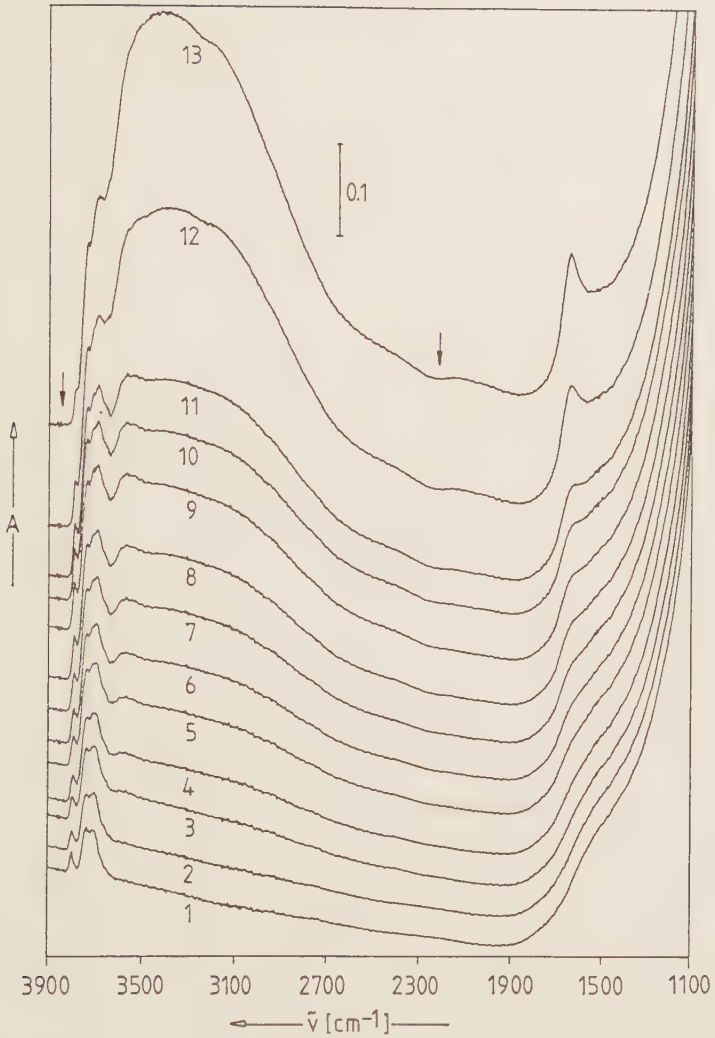


Abbildung 10 : Successive Rehydratisierung von γ-Al_2O_3

Ausheiztemperatur : 869 K

Meßtemperatur : 305 K

Referenzspektrum : leere Küvette

Rehydratisierungschritte : 10 mal 0,498 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

2 mal 1,792 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

trägt nach / 39 / 11,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$. Nach / 21 / läßt sich die Ausgangsbelegung der Probe über die Dehydratisierungstemperatur zu 2,088 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ abschätzen. Daraus ergibt sich mit der vollständig adsorbierten Menge Wasser die zu Spektrum Nr. 10 gehörige OH- Gruppenbelegung zu etwa 56 % einer vollständigen Monoschichtbelegung.

In Spektrum Nr. 1 der Abb. 10 sind die für γ-Al_2O_3 typischen Absorptionsbanden der isolierten Oberflächenhydroxylgruppen / 53 / bei 3799 cm^{-1}, 3734 cm^{-1} und 3707 cm^{-1} zu erkennen. Mit fortschreitender Rehydratisierung erscheint eine Bande bei 3568 cm^{-1}, die assoziierten OH- Gruppen zugeordnet wird / 54 /. Gleichzeitig baut sich im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} eine breite, unstrukturierte Bande auf, die sich anfangs lediglich durch eine Anhebung des Untergrunds im betreffenden Bereich bemerkbar macht. Sie ist, wie spätere Messungen zeigen, dem koordinativ gebundenem Wasser zuzuordnen. Mit zunehmender Belegung verschieben die drei Absorptionsbanden der isolierten Oberflächenhydroxylgruppen ihre Maxima zu kleineren Wellenzahlen.

Die Änderungen, die sich mit jedem Rehydratisierungsschritt ergeben, werden deutlicher bei Betrachtung der Differenzspektren, die in Abbildung 11 dargestellt sind. Untergrund für alle Differenzspektren ist das Spektrum Nr. 1 aus Abb. 10, die Nummerierung der Spektren wurde beibehalten. Die beiden Pfeile markieren die später zur Auswertung der Deformationsbande verwendeten Integrationsgrenzen von 1763 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}.

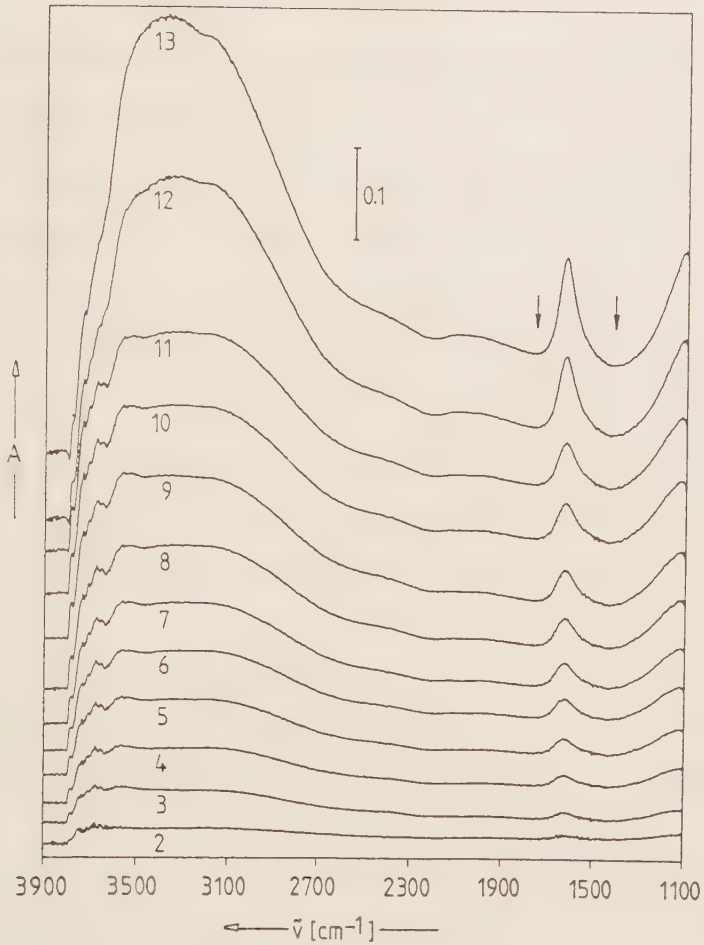


Abbildung 11 : Successive Rehydratisierung von γ-Al_2O_3

Referenzspektrum : Spektrum Nr. 1 aus Abb. 10
Ausheiztemperatur : 869 K
Meßtemperatur : 305 K

Jetzt ist zu erkennen, daß mit dem ersten Rehydratisierungsschritt auch die Deformationsbande des koordinativ gebundenen Wassers bei 1640 cm^{-1} erscheint. Weiterhin wird deutlich, daß sowohl isolierte als auch assoziierte Oberflächenhydroxylgruppen

bei der Rehydratisierung gebildet werden. Ab Spektrum Nr. 10 ist zu erkennen, daß die Bande bei 3799 cm^{-1} durch zunehmende Assoziation wieder verschwindet. Die Veränderungen, die sich im Laufe der Rehydratisierung im Spektrum der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 ergeben, lassen sich so zusammenfassen :

a) Durch dissoziative Chemisorption des H_2O- Dampfes werden in geringem Ausmaß auch isolierte OH- Gruppen aufgebaut, die mit zunehmender Belegung assoziiert werden.
b) Es entstehen neue Assoziatbanden.
c) Die Maxima der Banden isolierter OH- Gruppen verschieben sich durch zunehmende Assoziation zu kleineren Wellenzahlen.
d) Durch den koordinativen Rehydratisierungsmechanismus entsteht die Deformationsbande des Wassers.

Eine Auswertung nach dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz liefert entsprechend den Veränderungen der OH- Gruppenstruktur den integralen Extinktionskoeffizienten A´ der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen auf γ-Al_2O_3, da überwiegend assoziierte OH- Gruppen entstehen.

In Abbildung 12 ist die integrale Extinktion A_{int} (3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}) der Spektren aus Abb. 10 gegen die zur Adsorption angebotene Menge Wasser aufgetragen. Im Bereich der vollständigen Adsorption bis 22,6 μmol_{H_2O} (4,485 $\mu mol_{H_2O}/ m^2$) ist der Anstieg der integralen Extinktionen linear (durchgezogener Teil der Ausgleichsgeraden).

Der nichtlineare Teil kommt, wie spätere Messungen zeigen, durch die Überlagerung zweier gegenläufiger Effekte zustande :

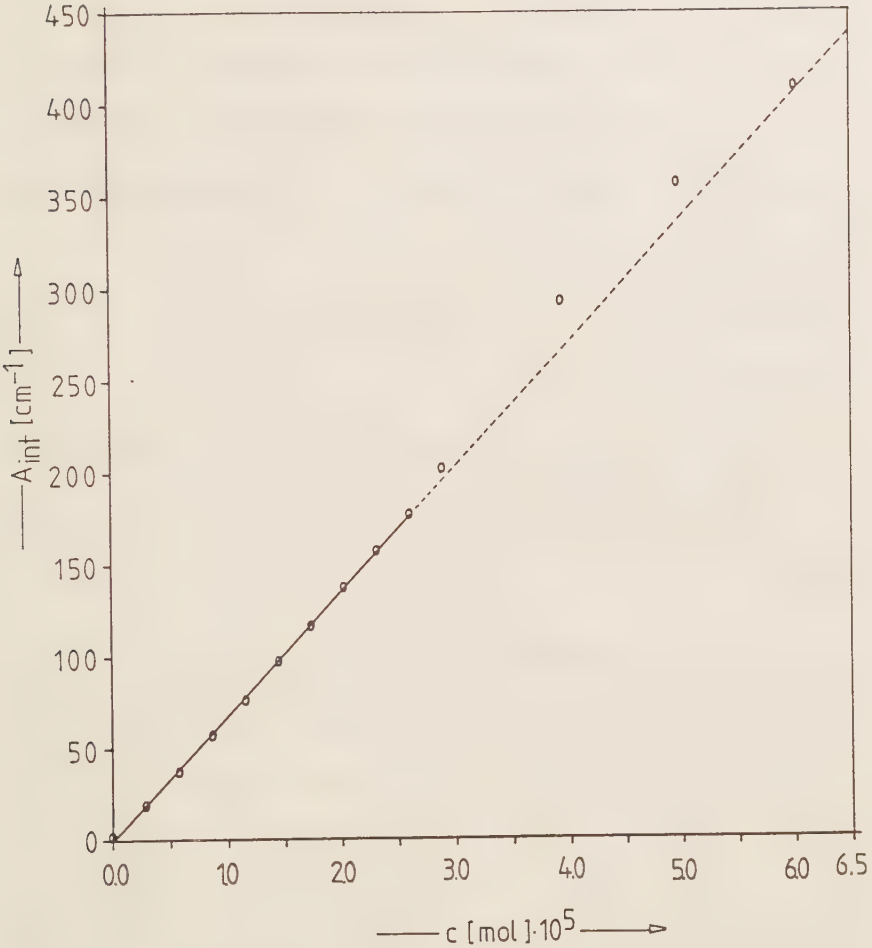


Abbildung 12 : Abhängigkeit der integralen Extinktion A_{int} von der zur Adsorption angebotenen Menge Wasserdampf c_{H_2O}

Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}
Auswertung der Spektren aus Abb. 10

a) Mit zunehmender Belegung steigt der Assoziationsgrad der OH-Gruppen und der Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus / 49 - 52 /. Da der integrale Extinktionskoeffizient A´ der OH- Gruppen mit dem Assoziationsgrad größer wird / 55 - 57 /, beobachtet man zunächst eine Abweichung zu größeren Extinktionskoeffizienten.

b) Die Abweichung zu kleineren Extinktionskoeffizienten gegen Ende der Messung ist auf die unvollständige Adsorption des Wasserdampfes zurückzuführen.

In Tabelle 4 sind die für 9 Messungen aus dem Anstieg des linearen Bereichs ermittelten integralen Extinktionskoeffizienten A´ der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3 zusammengestellt.

T_A (K)	T_M (K)	$A'_{(OH)}$ ($cm/\mu mol_{OH}$)	Korrelation
873	304	13,4	0,9995
873	307	13,1	0,9994
873	307	13,0	0,9988
873	308	13,0	0,9979
863	303	14,7	0,9994
863	303	14,5	0,9997
863	302	13,2	0,9991
863	305	13,0	0,9988
869	308	13,3	0,9997
	Mittelwert	: 13,5 $\pm$ 0,2	

Tabelle 4 : Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)}$ assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen auf γ-Al_2O_3 aus verschiedenen Messungen

Die Korrelationskoeffizienten zeigen die gute Linearität des Anfangsteils,und der relative Fehler des Mittelwerts von 1,5 % ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Die integralen Extinktionskoeffizienten A´der ν_1 und ν_3 Bande des flüssigen und gasförmigen Wassers sind :

a) $H_2O_{(liq.)}$: $A'_{(OH)}$ = 19,5 ($cm/\mu mol_{OH}$) ; aus / 58 /

b) $H_2O_{(g)}$: $A'_{(OH)}$ = 1,0 ($cm/\mu mol_{OH}$) ; aus / 59, 60 /

Der in dieser Arbeit gefundene Wert von $A'_{(OH)}$ = 13,5 ($cm/\mu mol_{OH}$) liegt zwischen den Werten für flüssiges und gasförmiges Wasser, da bei der Rehydratisierung von γ-Al_2O_3 sowohl isolierte Oberflächenhydroxylgruppen, deren Extinktionskoeffizient mit dem für gasförmiges Wasser vergleichbar sein dürfte, als auch assoziierte OH- Gruppen, deren Extinktionskoeffizient eher mit dem für flüssiges Wasser vergleichbar ist, entstehen.

4.1.2.2 Abschätzung des Verhältnisses der beiden Rehydratisierungsmechanismen

Im OH- Valenzschwingungsbereich kann nicht zwischen den Absorptionen der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen und den Absorptionen der OH- Gruppen des koordinativ gebundenen Wassers unterschieden werden. Über die Auswertung der Deformationsbande des koordinativ gebundenen Wassers bei 1640 cm^{-1} ist aber eine Abschätzung über das Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen möglich :

Da nur ein Teil des auf dem Oxid adsorbierten Wassers koordi-

nativ gebunden wird, erhält man bei der Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten A´ der Deformationsbande unter Verwendung der insgesamt adsorbierten Menge Wasser einen Wert, der zu niedrig liegt. Unter der Voraussetzung, daß die integralen Extinktionskoeffizienten der Deformationsbande des koordinativ gebundenen Wassers und des flüssigen Wassers ungefähr gleich sind, kann aus dem Verhältnis des experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten zum Extinktionskoeffizienten des flüssigen Wassers das Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen abgeschätzt werden. Daß diese Voraussetzung in etwa zutrifft, wird durch die Tatsache unterstützt, daß der Extinktionskoeffizient der Deformationsbande des Wassers im Vergleich zum Extinktionskoeffizienten der Valenzschwingungen nur eine geringe Abhängigkeit vom Assoziationsgrad zeigt :

a) $H_2O_{(liq.)}$: $A'_{(\nu_2)}$ = 2,57 ($cm/\mu mol_{H_2O}$) ; aus / 60 /

b) $H_2O_{(g)}$: $A'_{(\nu_2)}$ = 2,77 ($cm/\mu mol_{H_2O}$) ; aus / 60 /

Abbildung 13 zeigt die integrale Extinktion A_{int} (1763 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}) der Deformationsbande in Abhängigkeit von der zur Adsorption angebotenen Menge Wasser. Ausgewertet wurden die Differenzspektren der Abb. 11. Der lineare Bereich reicht hier nur bis 14,48 μmol_{H_2O}, obwohl 26,06 μmol_{H_2O} vollständig adsorbiert worden sind. Der stärkere Anstieg im nichtlinearen Teil ist auf die Erhöhung des Anteils des koordinativen Prozesses mit zunehmender Ausgangsbelegung zurückzuführen. Die Auswertung des linearen Bereichs ist in Tabelle 5 für fünf Messungen zusammengestellt :

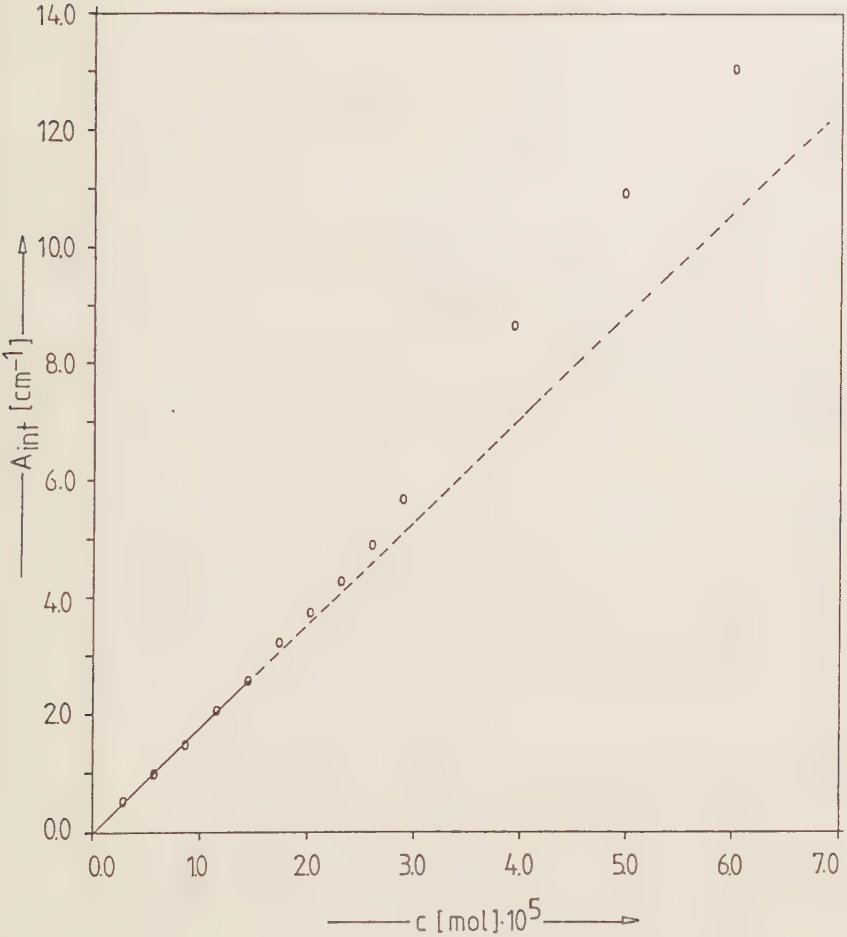


Abbildung 13 : Abhängigkeit der integralen Extinktion A_{int} der Deformationsbande des koordinativ auf γ-Al_2O_3 adsorbierten Wassers von der zur Adsorption angebotenen Menge Wasserdampf c_{H_2O}

Int. Grenzen : 1763 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}
Auswertung der Differenzspektren aus Abb. 11

T_A(K)	T_M(K)	$A'_{(\nu_2)}$ (cm/µmol$_{H_2O}$)	Korrelation
863	303	0,72	0,9988
863	303	0,84	0,9996
863	302	0,71	0,9993
863	305	0,68	0,9953
869	308	0,68	0,9992
		Mittelwert : 0,73 $\pm$ 0,03	

Tabelle 5 : Auswertung der Deformationsbande des koordinativ auf γ-Al_2O_3 gebundenen Wassers

Der Mittelwert von 0,73 cm/µmol$_{H_2O}$ beträgt 28 % des in / 60 / zitierten Extinktionskoeffizienten der Deformationsbande des flüssigen Wassers. Der Anteil des dissoziativen Rehydratisierungsmechanismus ist also unter diesen Bedingungen etwa 3,5 mal so groß wie der des koordinativen.

4.1.2.3 Koordinativ gebundenes Wasser als Vorstufe zum dissoziativen Rehydratisierungsmechanismus

Über die Adsorptionskinetik des Wasserdampfes kann untersucht werden, inwieweit koordinativ gebundenes Wasser als Vorstufe für die dissoziative Chemisorption anzusehen ist :

$$H_2O_{(g)} \longleftrightarrow H_2O_{(koord.)} \xrightarrow{O^{--}} 2\ OH^- \qquad (14)$$

Zur Auswertung steht nur der Bereich der Deformationsschwingung zur Verfügung, da die Valenzschwingungen der unterschiedlichen Oberflächenhydroxylgruppen im IR- Spektrum nicht zu unterscheiden sind.

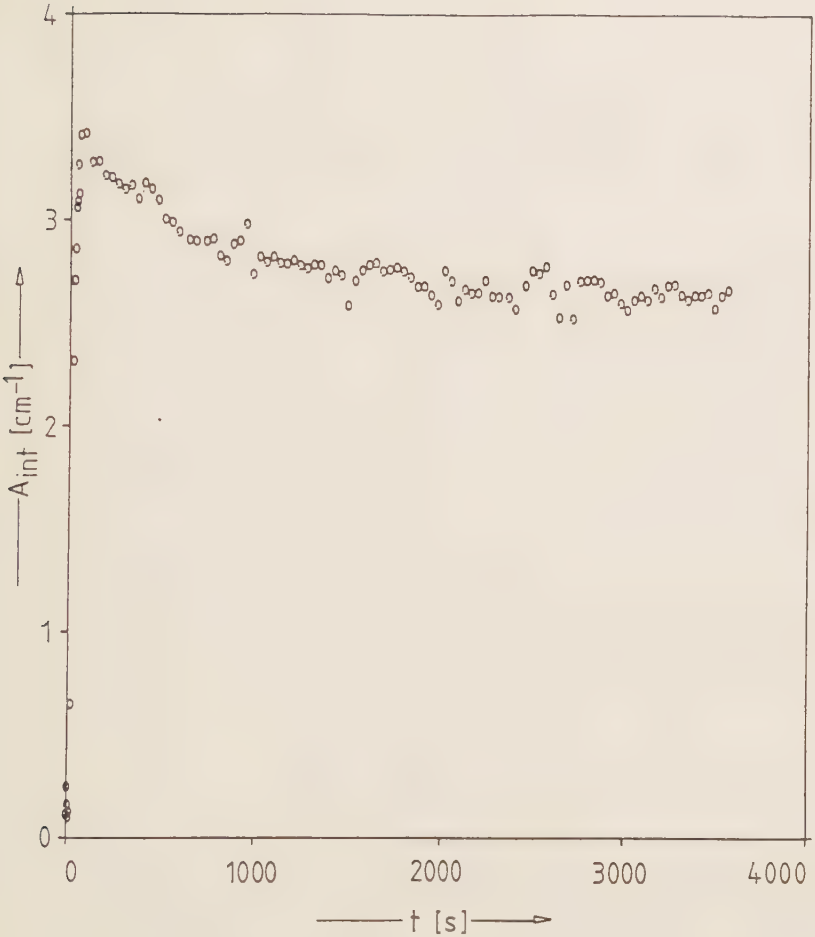


Abbildung 14 : Adsorptionskinetik des koordinativ auf γ-Al_2O_3 adsorbierten Wassers

Ausheiztemperatur : 850 K
Meßtemperatur : 301 K
Adsorbierte Menge : 10,42 μmol_{H_2O}

Int. Grenzen : 1763 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}
Referenzspektrum : Spektrum der Probe vor der Adsorption

Eine größere Menge Wasserdampf (10,42 μmol_{H_2O}) wurde auf eine bei 850 K vorbehandelte γ-Al_2O_3 Probe vollständig adsorbiert und die Adsorptionskinetik mit Hilfe der GC-Software bestimmt.

Abbildung 14 zeigt die integrale Extinktion A_{int} der Deformationsschwingungsbande in Abhängigkeit von der Zeit nach der Expansion des Wasserdampfes in die Küvette. Die Extinktion steigt zunächst schnell an, erreicht nach 55 s ein Maximum, fällt dann langsam wieder ab und erreicht nach etwa 2500 s einen konstanten Endwert. Die Extinktionen des Maximums und des Endwerts verhalten sich wie 1,3 : 1 . Etwa 30 % des zunächst koordinativ gebundenen Wassers reagieren also nach dem dissoziativen Mechanismus weiter. Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß auch bis zum Erreichen des Maximums eine Dissoziation koordinativ gebundenen Wassers erfolgt.

4.1.2.4 Messungen an deuteroxyliertem γ-Al_2O_3

Die Rehydratisierung deuteroxylierter Al_2O_3 Proben verläuft nach denselben Rehydratisierungsmechanismen wie die der hydroxylierten Proben. Die Messungen an den deuteroxylierten Proben wurden nach Dehydratisierung bei 773 K und 873 K durchgeführt, um eine Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten von der Dehydratisierungstemperatur zu beobachten. Die Rehydratisierung erfolgte wie bei den analogen Messungen an hydroxylierten Proben bei ca. 300 K (Kap. 4.1.2.1).

Nicht alle Proben waren nach dem Abkühlen auf die Meßtemperatur vollständig deuteroxyliert. Dies ist auf einen partiellen Iso-

topenaustausch der OD- Gruppen mit H_2O- Resten aus der Apparatur zurückzuführen. Dieser geringe Anteil an OH- Gruppen auf der Al_2O_3- Oberfläche wurde nach einem in / 14 / beschriebenen Verfahren berücksichtigt :

Aus den integralen Extinktionen der OH- und OD- Valenzschwingungen wird zunächst ein Faktor f berechnet :

$$f = \frac{(A_{int(OH)} / 1{,}618) + A_{int(OD)}}{A_{int(OD)}} \qquad (15)$$

Die Integrationsgrenzen sind hier
3836 cm^{-1} bis 3321 cm^{-1} für $A_{int(OH)}$ und
2830 cm^{-1} bis 2450 cm^{-1} für $A_{int(OD)}$.
Die korrigierten Extinktionen in einem beliebigen Wellenzahlintervall für den OD- Bereich ergeben sich dann zu
$A_{int(OD),korr.} = f \cdot A_{int(OD),mess.}$
Der Faktor f lag immer kleiner als 1,05.

Die Messungen an den Proben mit der kleineren Ausgangsbelegung (T_A = 873 K) sollten auch den kleineren Wert für den integralen Extinktionskoeffizienten ergeben, da hier der Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus geringer ist / 49 - 52 / und aufgrund der geringeren Ausgangsbelegung der Assoziationsgrad aller OD- Gruppen kleiner ist, der Extinktionskoeffizient der OD- Gruppen aber mit dem Assoziationsgrad steigt / 27 /.

Die Auftragung der integralen Extinktionen in Abhängigkeit von der zur Adsorption angebotenen Menge D_2O zeigt den bereits in Kap. 4.1.2.1 diskutierten charakteristischen Verlauf für die

Rehydratisierung einer stark dehydratisierten Probe. Die Integration der Spektren erfolgte für die OD- Valenzschwingung im Bereich von 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}. Tabelle 6 stellt die Ergebnisse der Auswertung des linearen Bereichs zusammen.

T_A(K)	T_M(K)	$A'_{(OD)}$ ($cm/\mu mol_{OD}$)	Korrelation
778	299	7,46	0,9992
778	297	7,58	0,9998
778	303	7,30	0,9993
774	303	7,44	0,9995
778	303	7,31	0,9991
775	301	7,19	0,9969
		Mittelwert : 7,38 $\pm$ 0,06	(T_A = 778 K)
873	301	6,10	0,9995
873	299	6,43	0,9999
865	303	6,37	0,9997
865	302	6,88	0,9992
865	304	7,09	0,9967
873	300	7,09	0,9985
		Mittelwert : 6,66 $\pm$ 0,17	(T_A = 873 K)

Tabelle 6 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ assoziierter Oberflächendeuteroxylgruppen auf γ-Al_2O_3 von der Dehydratisierungstemperatur

Der Vergleich der nach unterschiedlichen Dehydratisierungstemperaturen gemessenen Extinktionskoeffizienten zeigt, daß eine größere Ausgangsbelegung und der damit verbundene größere Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus (bei T_A = 778 K) zu einem größeren integralen Extinktionskoeffizienten

der bei der Rehydratisierung gebildeten OD- Gruppen führt. Die in der Literatur für die ν_1 und ν_3 Bande angegebenen integralen Extinktionskoeffizienten des D_2O sind :

a) $D_2O_{(liq.)}$: $A'_{(OD)}$ = 10,6 ($cm/\mu mol_{OD}$) ; aus / 61 /

b) $D_2O_{(g)}$: $A'_{(OD)}$ = 0,7 ($cm/\mu mol_{OD}$) ; aus / 60 /

Die in dieser Arbeit bestimmten Extinktionskoeffizienten der Oberflächendeuteroxylgruppen des γ-Al_2O_3 liegen zwischen den Werten für flüssiges und gasförmiges D_2O, wobei der an den Proben mit der kleineren Ausgangsbelegung (T_A = 873 K) bestimmte Wert infolge des größeren Anteils an isolierten Oberflächendeuteroxylgruppen näher an den Wert für gasförmiges D_2O herankommt.

Aufgrund der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Assoziationsgrad der Hydroxylgruppen und des von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängigen Verhältnisses der beiden Rehydratisierungsmechanismen müssen zur Berechnung des Isotopiefaktors die bei gleicher De- und Rehydratisierungstemperatur gemessenen Extinktionskoeffizienten verwendet werden. Der Isotopiefaktor ergibt sich dann zu

$$\frac{A'_{(OH)}}{A'_{(OD)}} = \frac{13,5 \text{ (} cm/\mu mol_{OH} \text{)}}{6,66 \text{ (} cm/\mu mol_{OD} \text{)}} = 2,03$$

Der theoretische Wert für den harmonischen OH- Oszillator beträgt 2,0 / 62 /. Die Isotopiefaktoren der in der Literatur / 58 - 61 / angegebenen Extinktionskoeffizienten sind

a) $$\frac{H_2O_{(liq.)}}{D_2O_{(liq.)}} = \frac{19,5 \text{ (} cm/\mu mol_{OH} \text{)}}{10,6 \text{ (} cm/\mu mol_{OD} \text{)}} = 1,84$$

b) $\frac{H_2O_{(g)}}{D_2O_{(g)}} = \frac{1,0\ (\ cm/\mu mol_{OH}\ )}{0,7\ (\ cm/\mu mol_{OD}\ )} = 1,42$

Bei dem Vergleich der Isotopiefaktoren muß berücksichtigt werden, daß die Extinktionskoeffizienten für D_2O im Gegensatz zu denen für H_2O nicht aus IR- Spektren ermittelt sind, sondern nach der in / 63 / beschriebenen Methode berechnet wurden und daher eher zu hoch liegen.

4.1.2.5 Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der OD- Gruppen von der Rehydratisierungstemperatur

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß mit zunehmendem Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus der Extinktionskoeffizient der gebildeten Oberflächenhydroxylgruppen steigt. Eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur begünstigt den dissoziativen Mechanismus / 49 - 52 /. Unter der Voraussetzung, daß bei der dissoziativen Chemisorption des Wassers nicht benachbarte Hydroxylgruppen entstehen, die dann untereinander assoziieren, erwartet man mit steigender Adsorptionstemperatur und zunehmendem Anteil des dissoziativen Mechanismus eine Abnahme des durch successives Rehydratisieren bestimmten integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen. Für den Grenzfall, daß die Rehydratisierung nur noch nach dem dissoziativen Mechanismus erfolgt, sollte der dann gemessene Extinktionskoeffizient mit dem für gasförmiges Wasser vergleichbar sein und gleichzeitig den Wert für isolierte Oberflächenhydroxylgruppen darstellen.

Die Rehydratisierung des γ-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Meßtemperatur erfolgte mit D_2O an deuteroxylierten Proben, da im OD-Valenzschwingungsbereich aufgrund der Charakteristik des verwendeten Strahlers (Globar) selbst bei hohen Meßtemperaturen noch ein befriedigendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten wird.

Die Ergebnisse sollen am Beispiel einer bei 573 K durchgeführten Messung diskutiert werden. Alle Messungen wurden nach Dehydratisierung bei 870 K der zuvor mit D_2O deuteroxylierten Proben durchgeführt.

Abbildung 15 zeigt die Spektren der deuteroxylierten Probe, die während der Rehydratisierung gemessen wurden. Die Pfeile kennzeichnen den zur Auswertung verwendeten Integrationsbereich von 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}. Spektrum Nr.1 zeigt die Oberflächendeuteroxylgruppen vor Rehydratisierungsbeginn mit den Extinktionsmaxima bei 2793 cm^{-1}, 2747 cm^{-1} und 2727 cm^{-1}. Die Rehydratisierung erfolgte dann in 5 Schritten zu je 0,373 $\mu mol_{D_2O}/m^2$ und einer Zugabe von 1,213 $\mu mol_{D_2O}/m^2$. Vollständig adsorbiert wurden 1,021 $\mu mol_{D_2O}/m^2$, das entspricht zusammen mit der aus der Dehydratisierungstemperatur nach / 21 / abgeschätzten Ausgangsbelegung einer Belegung von etwa 27 % einer vollständigen Monoschichtbelegung (Spektrum Nr.4).

Mit zunehmender Belegung ist die Intensitätszunahme der Banden der drei isolierten OD- Gruppen zu beobachten. Erst in Spektrum Nr. 7 ist der Aufbau der Bande bei 2535 cm^{-1}, die assoziierten

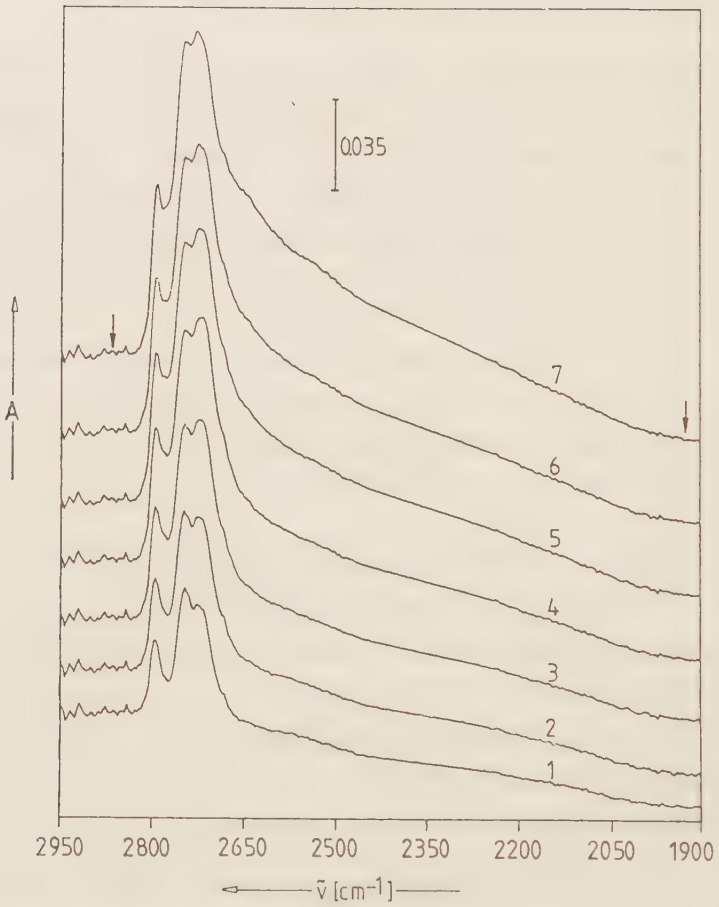


Abbildung 15 : Successives Rehydratisieren von deuteroxyliertem γ-Al_2O_3

Rehydratisierungsschritte : 5 mal 0,373 $\mu mol_{D_2O}/m^2$
1 mal 1,213 $\mu mol_{D_2O}/m^2$

Ausheiztemperatur : 863 K
Meßtemperatur : 573 K
Referenzspektrum : leere Küvette

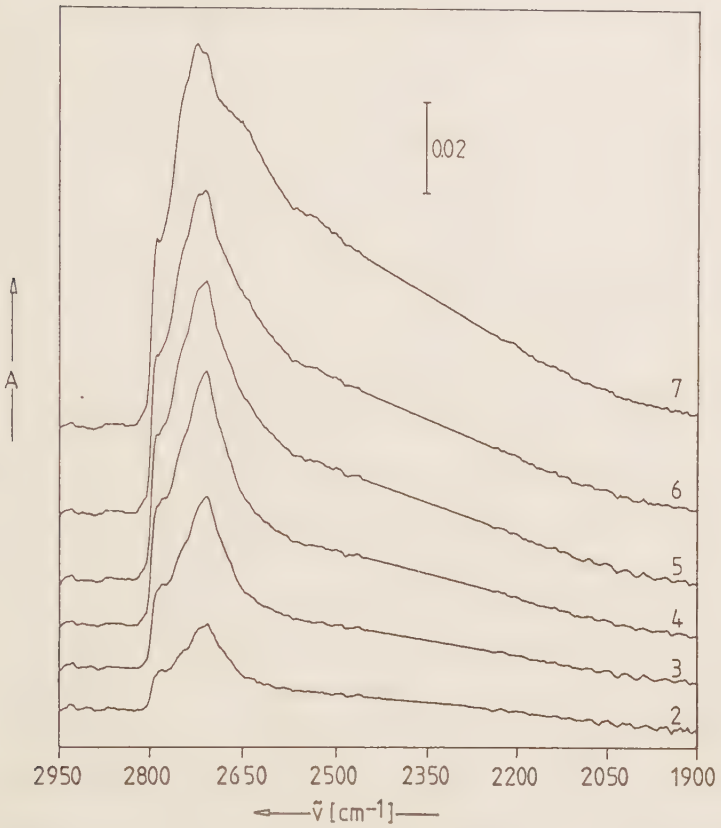


Abbildung 16 : Successive Rehydratisierung von deuteroxyliertem γ-Al_2O_3

Ausheiztemperatur : 863 K
Meßtemperatur : 573 K
Referenzspektrum : Spektrum Nr. 1 aus Abb. 15

OD- Gruppen zugeordenet wird / 54 /, zu erkennen.

Die in Abbildung 16 dargestellten Differenzspektren zu Abb. 15 (Untergrund : Spektrum Nr.1 aus Abb. 15) belegen ebenfalls die Extinktionszunahme der Banden der isolierten OD- Gruppen.

Zusätzlich ist in allen Differenzspektren eine Anhebung des Untergrunds im Bereich der assoziierten OD- Gruppen von 2580 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1} zu erkennen. Obwohl es also erst in Spektrum Nr. 7 zu einer Ausbildung von Assoziatbanden bei 2654 cm^{-1} und 2535 cm^{-1} kommt, wird doch deutlich, daß auch der koordinative Rehydratisierungsmechanismus bei 573 K noch einen, wenn auch nur geringen, Anteil an der Rehydratisierung hat.

In Abbildung 17 ist die integrale Extinktion A_{int} (2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}) der Spektren aus Abb. 15 gegen die zur Adsorption angebotene Menge D_2O dargestellt. Im Bereich der vollständigen Adsorption (durchgezogene Ausgleichsgerade) wird ein linearer Anstieg der Extinktion mit der adsorbierten Menge D_2O erhalten. Der nichtlineare Teil zeigt jetzt keine Abweichung zu größeren Extinktionskoeffizienten, da der Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus im Vergleich zur Rehydratisierung bei 300 K (Kap. 4.1.2.1, Abb. 12) weitgehend zurückgegangen ist. Es ist lediglich die durch unvollständige Adsorption bedingte Abweichung zu kleineren Extinktionskoeffizienten zu beobachten.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen erhaltenen integralen Extinktionskoeffizienten der OD- Gruppen. M_E bezeichnet die am Ende des linearen Teils erreichte prozentuale Monoschichtbelegung. Der bei 300 K gemessene Extinktionskoeffizient wurde aus Kapitel 4.1.2.4 übernommen.

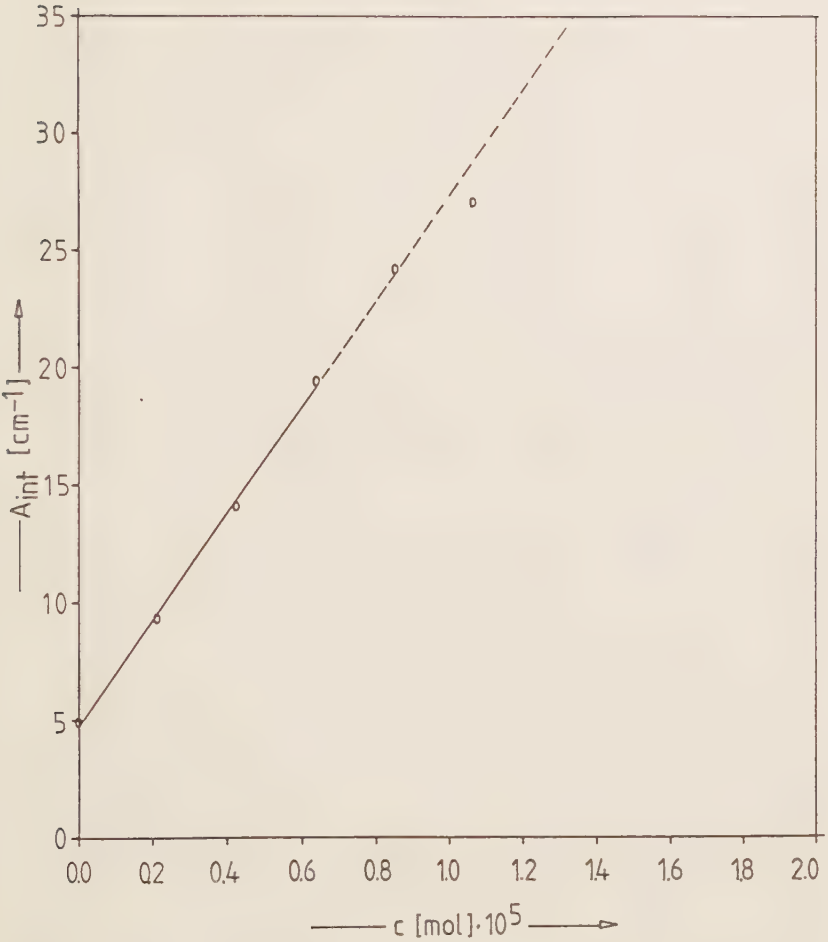


Abbildung 17 : Abhängigkeit der integralen Extinktion A_{int} von der zur Adsorption angebotenen Menge D_2O- Dampf c_{D_2O}

Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}
Auswertung der Spektren aus Abb. 15
Ausheiztemperatur : 863 K
Meßtemperatur : 573 K

T_A(K)	T_M(K)	$A'_{(OD)}$ (cm/µmol$_{OD}$)	Korrelation	M_E(%)
873	300	6,66	0,9996	56
863	425	5,50	0,9989	42
873	494	4,84	0,9989	30
863	573	3,95	0,9994	27
870	635	3,13	0,9990	25
873	686	2,72	0,9994	23

Tabelle 7 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ der Oberflächendeuteroxylgruppen auf γ-Al_2O_3 von der Rehydratisierungstemperatur

Wie erwartet, fällt der Wert des integralen Extinktionskoeffizienten mit zunehmendem Anteil des dissoziativen Prozesses kontinuierlich ab. Der bei 686 K bestimmte Wert $A'_{(OD)}$ = 2,72 cm/µmol$_{OD}$ dürfte dem Extinktionskoeffizienten der isolierten OD- Gruppen am nächsten kommen, da bei Temperaturen oberhalb von 600 K nach den Angaben in / 49 / die Rehydratisierung nur noch nach dem dissoziativen Mechanismus verläuft. Eine bei 723 K durchgeführte Rehydratisierung war aufgrund der geringen adsorbierten Mengen an D_2O und der schlechten Qualität der aufgenommenen Spektren nicht mehr sinnvoll auszuwerten.

In Abbildung 18 sind die integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ der Oberflächendeuteroxylgruppen in Abhängigkeit von der Rehydratisierungstemperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind ebenfalls die für D_2O in / 60, 61 / angegebenen Werte eingetragen. Es wird ein linearer Zusammenhang erhalten, das bedeutet, daß das Verhältnis des dissoziativen zum koordinativen Rehy-

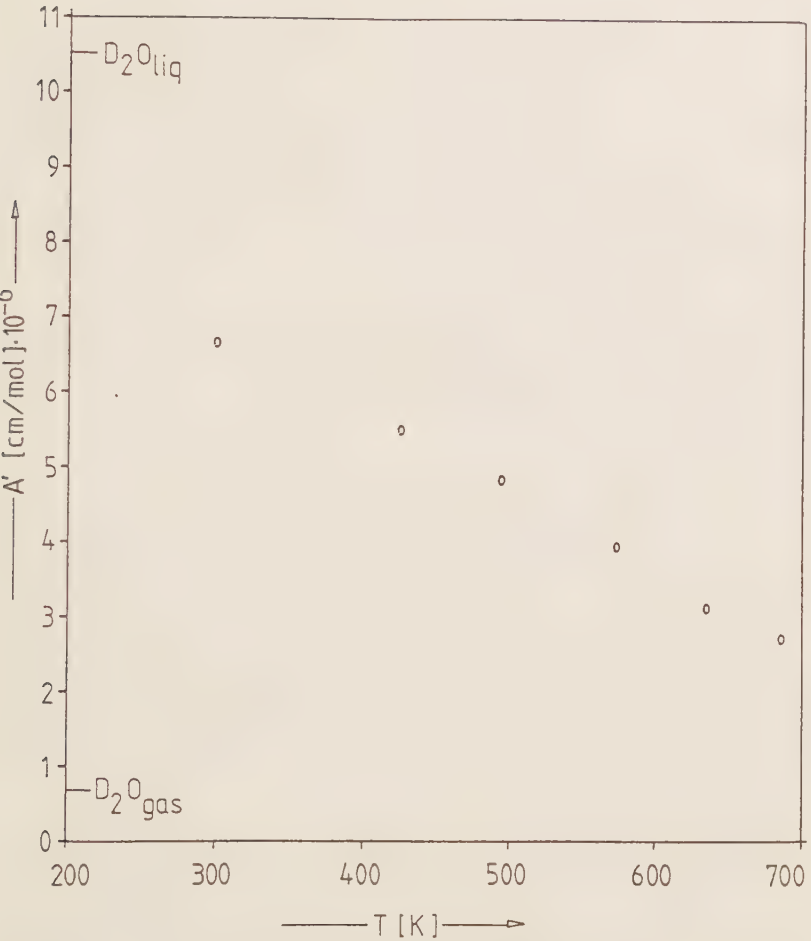


Abbildung 18 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten A´ der Oberflächendeuteroxylgruppen des γ -Al_2O_3 von der Rehydratisierungstemperatur

dratisierungsmechanismus direkt proportional zur Rehydratisierungstemperatur ist. Der lineare Zusammenhang zwischen dem integralen Extinktionskoeffizienten der OH- (OD-) Valenzschwingungsbande und dem Assoziationsgrad ist für HDO in / 27 / gezeigt worden.

Die Auswertung der Deformationsbande bei 1215 cm^{-1} des koordinativ adsorbierten D_2O war nicht möglich, da sich mit erhöhter Meßtemperatur das Absorptionsmaximum der Gerüstschwingung des γ-Al_2O_3 bei 1050 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschiebt und mit der Absorptionsbande des koordinativ gebundenen D_2O bei 1215 cm^{-1} überlappt.

4.1.3 Der integrale Extinktionskoeffizient assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen von α-Al_2O_3

In den vorhergehenden Kapiteln ist die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxyl (-deuteroxyl-)gruppen von den jeweiligen Rehydratisierungsbedingungen diskutiert. Es ist nun von Interesse, ob auf einer anderen Modifikation des Al_2O_3, die sich stark von der des γ-Al_2O_3 unterscheidet, ein charakteristischer Unterschied der integralen Extinktionskoeffizienten der Valenzschwingungen zu beobachten ist.

Im Gegensatz zum kubischen γ-Al_2O_3, das in einem Spinell-Typ mit kubisch dichtester Kugelpackung der O^{--}- Ionen vorliegt, wobei die Lücken statistisch mit Al^{3+}- Ionen besetzt sind / 64 /, bilden die O^{--}-Ionen im α-Al_2O_3 eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der sich die Al^{3+}- Ionen so auf 2/3 der Oktaederlücken verteilen, daß jedes Al- Atom von 6 O- Atomen und jedes O- Atom von 4 Al- Atomen umgeben ist.

Das in dieser Arbeit untersuchte α-Al_2O_3 der Firma Ventron hat im Vergleich zum γ-Al_2O_3 einen großen mittleren Teilchendurch-

messer, der starke Intensitätsverluste durch Lichtstreuung an den Preßlingen hervorruft. Obwohl es sich daher anbieten würde, im Bereich der OD- Valenzschwingung zu messen, da hier ein gutes Signal-zu-Rausch - Verhältnis erhalten wird, wurden die Messungen an α-Al_2O_3 dennoch im OH- Valenzschwingungsbereich durchgeführt, da der Extinktionskoeffizient der assoziierten OH- Gruppen auf α-Al_2O_3 noch für weitere Messungen benötigt wird. Auf eine Bestimmung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der De- und Rehydratisierungstemperatur wurde verzichtet, da zum γ-Al_2O_3 analoge Ergebnisse zu erwarten sind.

Abbildung 19 zeigt eine Serie von Spektren des α-Al_2O_3, die bei der successiven Rehydratisierung gemessen wurden. Die Dehydratisierung der Probe erfolgte bei 870 K, die Rehydratisierung bei 300 K. Spektrum Nr. 1 zeigt den Ausgangszustand der Probe vor Beginn der Rehydratisierung. Die beiden Pfeile kennzeichnen die zur Auswertung verwendeten Integrationsgrenzen von 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}.

Der Vergleich mit den Spektren des γ-Al_2O_3 (Abb. 10) zeigt, daß ein schlechtes Signal-zu-Rausch - Verhältnis aufgrund des größeren Teilchendurchmessers erhalten wird. Die Streuverluste machen sich auch durch die zu kleineren Wellenzahlen hin abfallende Basislinie der Spektren bemerkbar, und die Banden der isolierten OH- Gruppen sind nur schlecht aufgelöst (Spektrum Nr. 1).

Eine quantitative Auswertung der Spektren ist aber dennoch möglich, da :

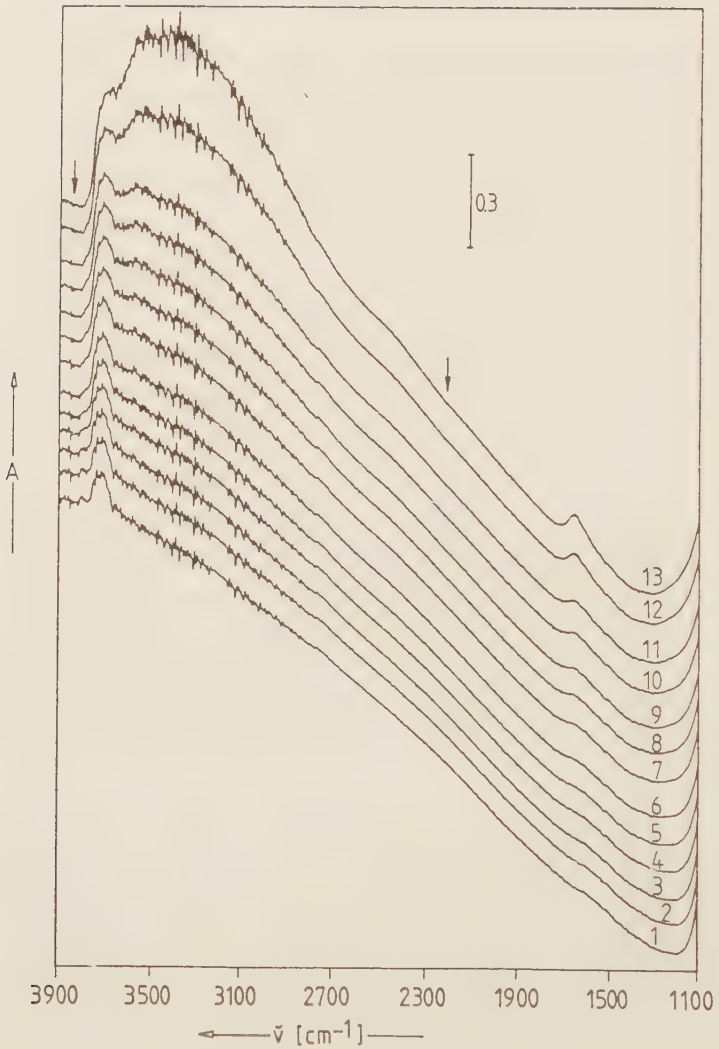


Abbildung 19 : Successive Rehydratisierung von α-Al_2O_3

Ausheiztemperatur : 870 K
Meßtemperatur : 300 K
Referenzspektrum : leere Küvette
Rehydratisierung : 10 mal 0,597 $\mu mol_{H_2O}/m^2$
2 mal 2,146 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

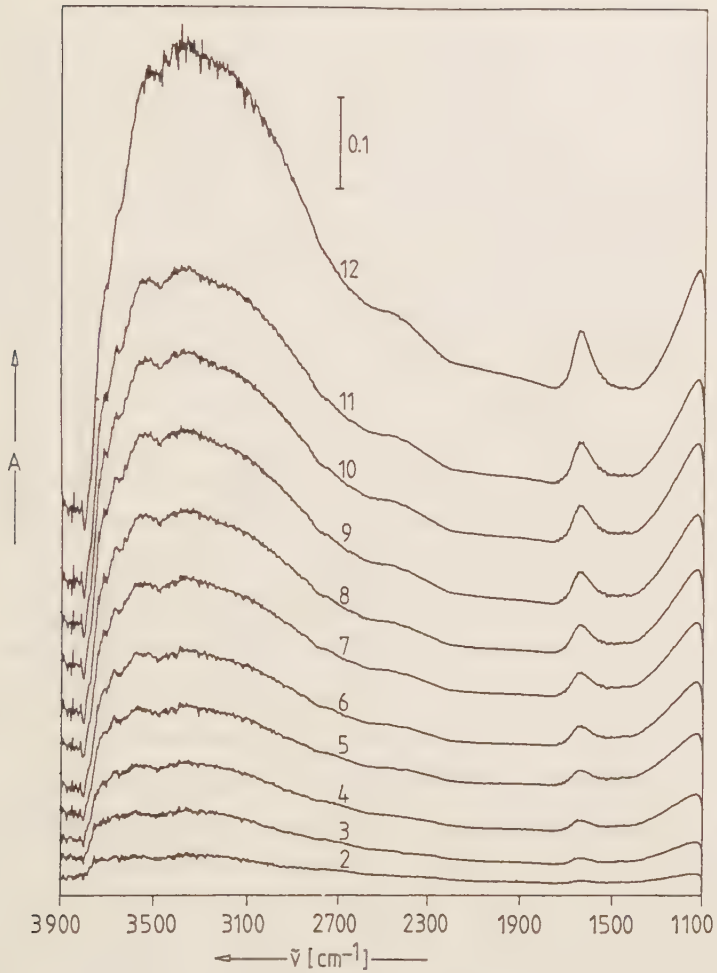


Abbildung 20 : Successive Rehydratisierung von α-Al_2O_3

Ausheiztemperatur : 870 K
Meßtemperatur : 300 K
Referenzspektrum : Spektrum Nr. 1 aus Abb. 19

a) das zur Auswertung der Spektren benutzte Basislinienverfahren die abfallende Basislinie korrigiert. Darüberhinaus werden durch die Integration die statistischen Fehler in der

Extinktionsmessung weitgehend ausgeglichen / 42 /.

b) Die Auswertung der Differenzspektren mit Spektrum Nr. 1 aus Abb. 19 als Untergrundspektrum, d. h. als Untergrund dient das Spektrum einer Probe gleichen Streuvermögens, ergibt dieselben Ergebnisse, wie die Auswertung der Spektren mit einer Aufnahme der leeren Küvette als Referenzspektrum. Die Fehler, die durch Intensitätsverluste an der Probe auftreten, sind also gegenüber der Summe aller bei der Messung auftretenden Fehler zu vernachlässigen.

Die Veränderungen, die im Laufe der Rehydratisierung des α-Al_2O_3 im OH- Valenzschwingungsbereich zu beobachten sind, werden anhand der Differenzspektren (Untergrund : Spektrum Nr. 1 aus Abb. 19) der Abbildung 20 diskutiert. Wie bei der analogen Messung an γ-Al_2O_3 (Abb. 10) ist sowohl die Intensitätszunahme der isolierten Oberflächenhydroxylgruppen als auch das Erscheinen der assoziierten OH- Gruppen und der Deformationsbande des koordinativ gebundenen Wassers zu erkennen. Gleichzeitig verschieben sich die Absorptionsmaxima mit zunehmender Belegung zu kleineren Wellenzahlen. Die Bande bei 3800 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Assoziation ab. Das Auftreten der Deformationsbande mit dem ersten Rehydratisierungsschritt zeigt, daß ebenso wie beim γ-Al_2O_3 der dissoziative und der koordinative Prozeß gleichzeitig verlaufen.

In Abbildung 21 sind die integralen Extinktionen A_{int} der Absorptionsspektren (Symbol O, Referenz leere Küvette) und die der Differenzspektren (Symbol ●; Referenz Spektrum Nr. 1 aus Abb. 19) in Abhängigkeit von der zur Adsorption angebotenen

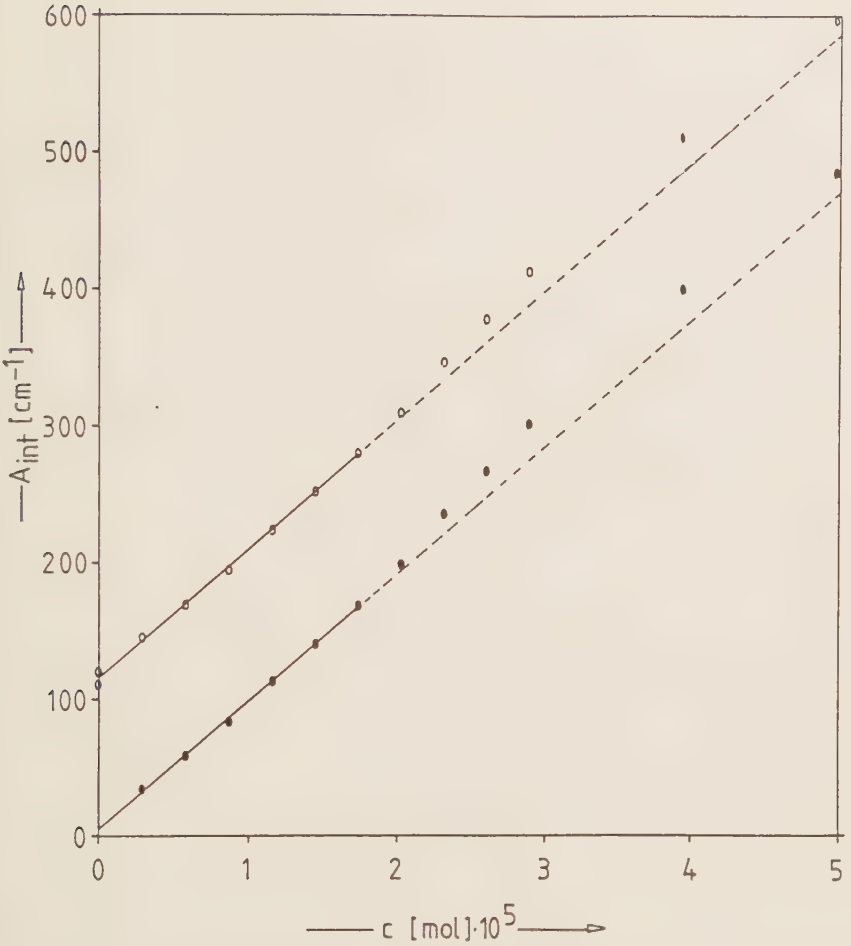


Abbildung 21 : Abhängigkeit der integralen Extinktion A_{int} der OH- Gruppen des α-Al_2O_3 von der zur Adsorption angebotenen Menge Wasserdampf c_{H_2O}

Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}

Symbol O : Auswertung der Spektren aus Abb. 19

Symbol ● : Auswertung der Spektren aus Abb. 20

Menge Wasser dargestellt (Integrationsgrenzen 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}). Im Bereich der vollständigen Wasserdampfadsorption (durchgezogene Ausgleichsgerade) ist der Anstieg der integralen Extinktionen bei beiden Auswerteverfahren linear, die Ausgleichsgerade durch die Extinktionen der Differenzspektren verläuft fast durch den Ursprung. Der für die abgebildete Messung erhaltene positive Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden ist nicht charakteristisch für alle Messungen. Die Achsenabschnitte aller für die sechs durchgeführten Messungen berechneten Ausgleichsgeraden streuen um den Ursprung. Eine Abweichung vom Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz ist also nicht zu beobachten.

Der Verlauf des nichtlinearen Teils (gestrichelte Linie) ist wie bei den analogen Messungen an γ-Al_2O_3 auf die Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit dem Assoziationsgrad und die gegen Ende der Messung unvollständige Adsorption des Wasserdampfes zurückzuführen.

T_A(K)	T_M(K)	$A'_{(OH)}$ ($cm/\mu mol_{OH}$)	Korrelation
873	301	17,7	0,9984
866	301	16,2	0,9994
870	302	18,4	0,9994
880	302	16,4	0,9991
880	301	18,8	0,9996
873	303	18,1	0,9992
	Mittelwert :	17,6 $\pm$ 0,4	

Tabelle 8 : Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen auf α-Al_2O_3

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse für die Auswertung des linearen Teils der integralen Extinktionen der Absorptionsspektren (Referenz leere Küvette). Der mittlere relative Fehler des Mittelwerts von 2,3 % ist aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rausch - Verhältnisses größer als bei der analogen Bestimmung an γ-Al_2O_3. Der integrale Extinktionskoeffizient der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen auf α-Al_2O_3 ($A'_{(OH)}$ = 17,6 $cm/\mu mol_{OH}$) ist um 23 % größer als der entsprechende Wert auf γ-Al_2O_3 ($A'_{(OH)}$ = 13,5 $cm/\mu mol_{OH}$). Ursachen für die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen der beiden Al_2O_3 - Modifikationen können sein :

a) eine Abweichung vom Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz
b) ein größerer Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus auf α-Al_2O_3
c) die unterschiedliche Gitterstruktur der beiden Al_2O_3 - Modifikationen.

zu a) Eine Abweichung vom Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz liegt aus den oben diskutierten Gründen nicht vor.

zu b) Hendriksen et al. / 21 / bestimmten die Adsorptionswärmen von Wasserdampf bei 300 K auf bei 873 K dehydratisiertem α- und γ-Al_2O_3. Sie fanden, daß auf γ-Al_2O_3 die Adsorptionswärmen des Wasserdampfes in Abhängigkeit von der pro m^2 spezifischer Oberfläche adsorbierten Menge größer sind als auf α-Al_2O_3.

Fubini et al. / 49 - 52 / zeigen, daß die Adsorptionswärmen des koordinativen Prozesses kleiner sind als die des dissoziativen. Sie finden beim Übergang vom kubischen eta-Al_2O_3 zum

hexagonalen α-Al_2O_3 einen größeren Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten [21, 49 - 52] zeigen, daß auf α-Al_2O_3 der koordinative Rehydratisierungsmechanismus im Vergleich zum γ-Al_2O_3 begünstigt ist. Somit sind die Oberflächenhydroxylgruppen auf α-Al_2O_3 stärker assoziiert und folglich ist der integrale Extinktionskoeffizient der Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3, bestimmt durch successives Rehydratisieren, größer als der des γ-Al_2O_3.

Auch die Auswertung der Deformationsbande analog zu Kap. 4.1.2.2 zeigt, daß der Anteil des koordinativen Prozesses bei der Rehydratisierung des α-Al_2O_3 größer ist als bei γ-Al_2O_3. Die einzelnen Ergebnisse zeigt Tabelle 9.

T_2 [K]	$\tilde{\nu}_M$ [cm^{-1}]	$A'_{(\nu_2)}$ [cm µmol$_{H_2O}^{-1}$]	Korrelation
873	701	1.17	0.9991
868	701	1.00	0.9995
870	702	0.95	0.9996
862	701	0.82	0.9995
860	701	0.87	0.9995
871	701	1.02	0.9995
	Mittelwert : 0.97 ± 0.05		

Tabelle 9 : Auswertung der Deformationsbande des koordinativ auf α-Al_2O_3 gebundenen Wassers

Der Mittelwert von $A'_{(\nu_2)}$ = 0,97 cm/µmol$_{H_2O}$ beträgt 38 % des in / 60 / zitierten Extinktionskoeffizienten der ν_2 Bande des flüssigen Wassers. Das Verhältnis des koordinativen zum dissoziativen Prozeß ist auf α-Al_2O_3 also 1 : 2,6 . Auf γ-Al_2O_3 beträgt das Verhältnis 1 : 3,5 (Kap. 4.1.2.2).

zu c) γ-Al_2O_3 kristallisiert in einer Defektspinellstruktur. Die Kantenlänge a der kubischen Elementarzelle ist 0,790 nm, d. h. der kleinstmögliche Abstand zweier benachbarter OH - Gruppen beträgt 0,559 nm / 65, 66 /. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle des α-Al_2O_3 sind a = 0,4758 nm und c = 1,2991 nm, d. h. der kleinstmögliche Abstand zweier benachbarter OH- Gruppen beträgt beim α-Al_2O_3 nur 0,4758 nm / 38 /.

Benachbarte OH- Gruppen haben auf α-Al_2O_3 den kleineren Abstand und zeigen somit auch die stärkere Wechselwirkung untereinander. Somit ist der Unterschied in den integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen auch auf die unterschiedlich starke Wechselwirkung benachbarter OH- Gruppen auf den beiden Modifikationen zurückzuführen.

Die Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen :

Auf beiden Modifikationen wird Wasserdampf gleichzeitig nach dem dissoziativen und dem koordinativen Rehydratisierungsmechanismus adsorbiert, wobei der koordinative Prozeß auf α-Al_2O_3 begünstigt ist. Der integrale Extinktionskoeffizient der dabei gebildeten Oberflächenhydroxylgruppen ist auf α-Al_2O_3 größer als der auf γ-Al_2O_3. Dies erklärt sich durch das unterschied-

liche Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen und durch unterschiedliche Abstände benachbarter Oberflächenhydroxylgruppen auf den beiden Modifikationen.

4.1.4 Zusammenfassung der durch successives Rehydratisieren erhaltenen Ergebnisse

Das Verfahren der successiven Rehydratisierung einer zuvor dehydratisierten Probe liefert den integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen, die während der Rehydratisierung neu gebildet werden. In Abhängigkeit von der De- und Rehydratisierungstemperatur variiert das Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen (koordinativ zu dissoziativ) / 49 - 52 / und so können die Extinktionskoeffizienten sowohl isolierter als auch assoziierter Oberflächenhydroxylgruppen bestimmt werden.

Die Methode eignet sich vor allem zur Messung der Extinktionskoeffizienten der assoziierten OH- Gruppen, da zur Erzeugung der isolierten OH- Gruppen hohe Meßtemperaturen erforderlich sind. Bei hohen Temperaturen werden nur geringe Mengen Wasser adsorbiert und zudem nimmt die Qualität der Spektren mit zunehmender Meßtemperatur ab.

Die integralen Extinktionskoeffizienten der OH- Valenzschwingungen der Oberflächenhydroxylgruppen variieren in Abhängigkeit vom Assoziationsgrad innerhalb der Grenzen, die durch die integralen Extinktionskoeffizienten des flüssigen (vollständig assoziierte OH- Gruppen) und des gasförmigen (geringe Asso-

ziation) Wassers gegeben sind. Die bei gleichen Meßbedingungen unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen der α- und γ- Modifikation des Al_2O_3 sind sowohl auf die unterschiedlichen Abstände benachbarter OH- Gruppen als auch auf das unterschiedliche Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen zurückzuführen.

Über die Auswertung der integralen Extinktionen der Deformationsbande des koordinativ adsorbierten Wassers kann zusammen mit dem integralen Extinktionskoeffizienten der Deformationsschwingung des flüssigen Wassers eine Abschätzung über das Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen gegeben werden. So wurde gezeigt, daß der koordinative Prozeß auf α-Al_2O_3 im Vergleich zum γ-Al_2O_3 begünstigt ist.

Anhand der Adsorptionskinetik des koordinativen Prozesses wurde bewiesen, daß, wie in / 49 - 52 / postuliert, koordinativ adsorbiertes Wasser zum Teil als Vorstufe zum dissoziativen Prozeß anzusehen ist.

4.1.5. Der integrale Extinktionskoeffizient der Oberflächenhydroxylgruppen auf γ-Al_2O_3 und α-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der OH- Gruppenbelegung

In den vorhergehenden Kapiteln wurde auf γ- und α-Al_2O_3 der integrale Extinktionskoeffizient der Oberflächenhydroxylgruppen bestimmt, die bei der Rehydratisierung der Oxidoberfläche neu entstehen. Der Wert des integralen Extinktionskoeffizienten ist eine Funktion des Verhältnisses der beiden Rehydratisierungs-

mechanismen. Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, das es gestattet, den Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen zu bestimmen, die sich bei einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur auf der Oxidoberfläche ausbilden. Im Unterschied zu den vorhergehenden Messungen ist der dann ermittelte Extinktionskoeffizient also nicht mehr abhängig vom Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen, sondern nur noch eine Funktion des Verhältnisses zwischen isolierten und assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen bei einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur.

4.1.5.1 Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 mit D_2O

Das Verfahren der successiven Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen mit D_2O wird an einem Beispiel erläutert :

Eine hydroxylierte γ-Al_2O_3 - Probe wird bei einer definierten Temperatur dehydratisiert. Die Oberfläche des Oxids ist dann wie folgt charakterisiert :

a) Es hat sich eine für die Dehydratisierungstemperatur charakteristische Belegung eingestellt.
b) Es wird ein definiertes Verhältnis von isolierten zu assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen erhalten.

Nach der Dehydratisierung wird dann bei Raumtemperatur die Belegung der Probe durch successives Rehydratisieren mit D_2O in definierten Schritten erhöht. Die Oxidoberfläche wird wie folgt

verändert :

a) Die Gesamtbelegung der Probe wird durch die Zunahme der OD-Gruppenkonzentration erhöht.
b) Die Belegung der Probe mit OH- Gruppen bleibt konstant.
c) Der Assoziationsgrad der OH- Gruppen nimmt durch die Wechselwirkung mit neu hinzugekommenen OD- Gruppen zu.
d) Durch Isotopenaustausch auf der Probe wird das Verhältnis $OH_{iso.}$ zu $OH_{ass.}$ verringert.
e) Bei großen Belegungen sind alle vorher isolierten OH- Gruppen in assoziierte überführt worden.

Abbildung 22 zeigt am Beispiel einer bei 693 K dehydratisierten γ-Al_2O_3 - Probe die Veränderungen der Hydroxylgruppenstruktur, die bei successiver Erhöhung der Gesamtbelegung durch Adsorption von D_2O bei Raumtemperatur erhalten werden. Spektrum Nr. 1 ist bei Raumtemperatur nach der Ausheizbehandlung gemessen. Die Rehydratisierung mit D_2O erfolgte dann in Schritten zu 6 mal je 2,740 μmol_{D_2O}, 7 mal je 9,850 μmol_{D_2O} und 2 mal je 43,181 μmol_{D_2O}. Vollständig adsorbiert wurden insgesamt 16,437 μmol_{D_2O} (Spektrum Nr. 8).

Im OH- Valenzschwingungsbereich ist deutlich der Aufbau der beiden Assoziatbanden bei 3550 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} zu erkennen. Die Absorptionsbanden der isolierten Oberflächenhydroxylgruppen verschieben ihre Maxima zu kleineren Wellenzahlen und sind am Ende der Messung nicht mehr vorhanden. Alle OH- Gruppen sind dann vollständig assoziiert. Im OD- Valenzschwingungsbereich

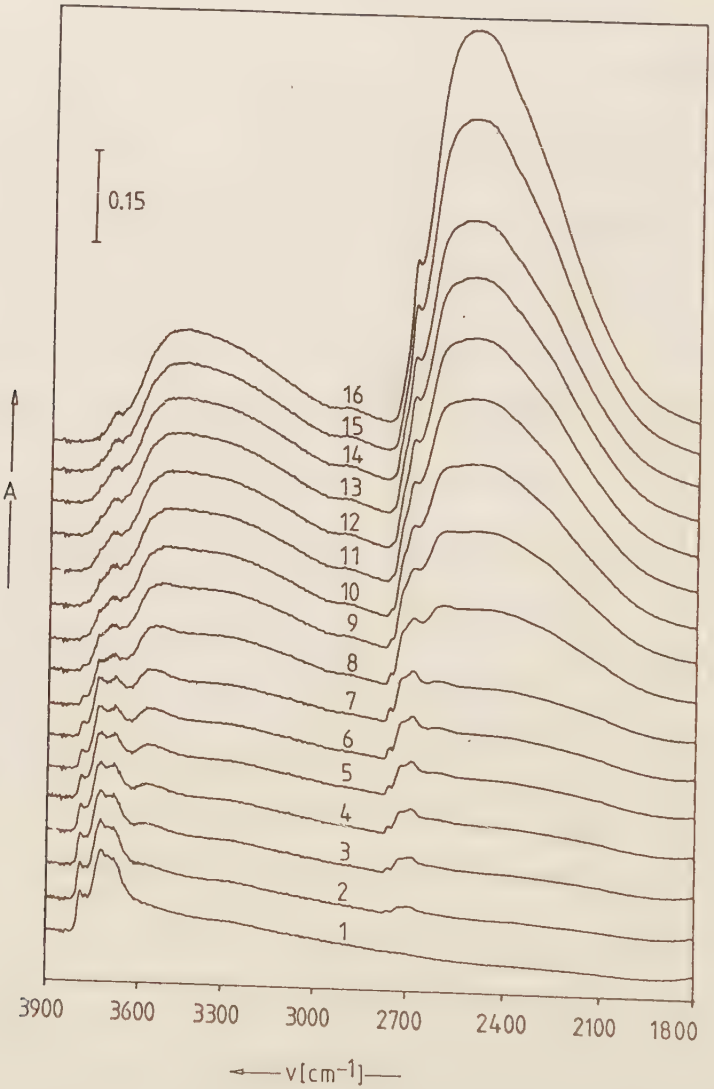


Abbildung 22 : Successive Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 mit D_2O

Ausheiztemperatur : 693 K
Meßtemperatur : 303 K
Referenzspektrum : leere Küvette

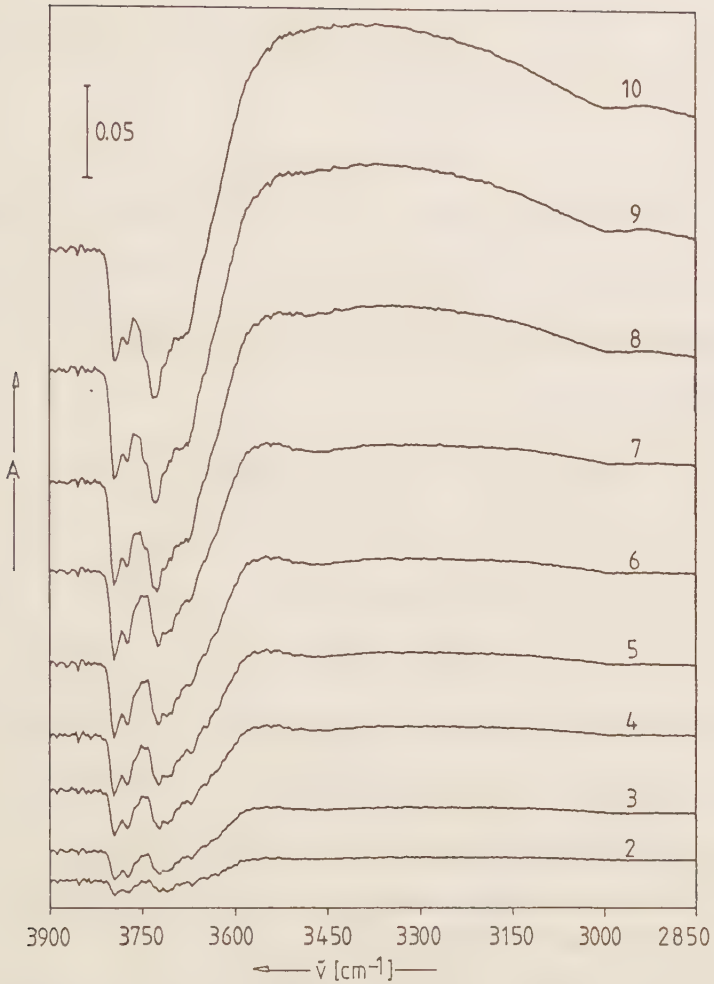


Abbildung 23 : Successive Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 mit D_2O

Referenzspektrum : Spektrum Nr. 1 der Abb. 22

Ausheiztemperatur : 693 K

Meßtemperatur : 303 K

sind die in Kap. 4.1.2.1 diskutierten Merkmale der successiven Rehydratisierung zu beobachten.

In Abbildung 23 ist der OH- Valenzschwingungsbereich der ersten neun Differenzspektren zu Abb. 22 mit der dehydratisierten Probe als Untergrundspektrum dargestellt. Hier wird besonders deutlich, daß jede Erhöhung der Belegung sofort eine Umwandlung eines entsprechenden Teils isolierter in assoziierte OH- Gruppen zur Folge hat.

Abbildung 24 zeigt den Anstieg der integralen Extinktionen A_{int} der OH- Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der zur Adsorption angebotenen Menge D_2O. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Messungen (Kap. 4.1.2.1) konnte hier nur der Bereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} ausgewertet werden, da bei kleineren Wellenzahlen die OD- Gruppen absorbieren. Im Bereich der vollständigen Adsorption des D_2O wird ein linearer Anstieg der integralen Extinktionen erhalten, der dann mit zunehmender Belegung einen konstanten Endwert erreicht. Da die Konzentration der OH- Gruppen während der Messung konstant ist und sich nur der Assoziationsgrad ändert, ist der Anstieg der integralen Extinktionen auf den Anstieg des integralen Extinktionskoeffizienten der OH- Gruppen mit zunehmendem Assoziationsgrad / 67 / zurückzuführen.

Die Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der isolierten Oberflächenhydroxylgruppen $A'_{(OH)_A}$ (Ausgangsextinktion in Abb. 22) ist nun unter der Voraussetzung, daß der integrale

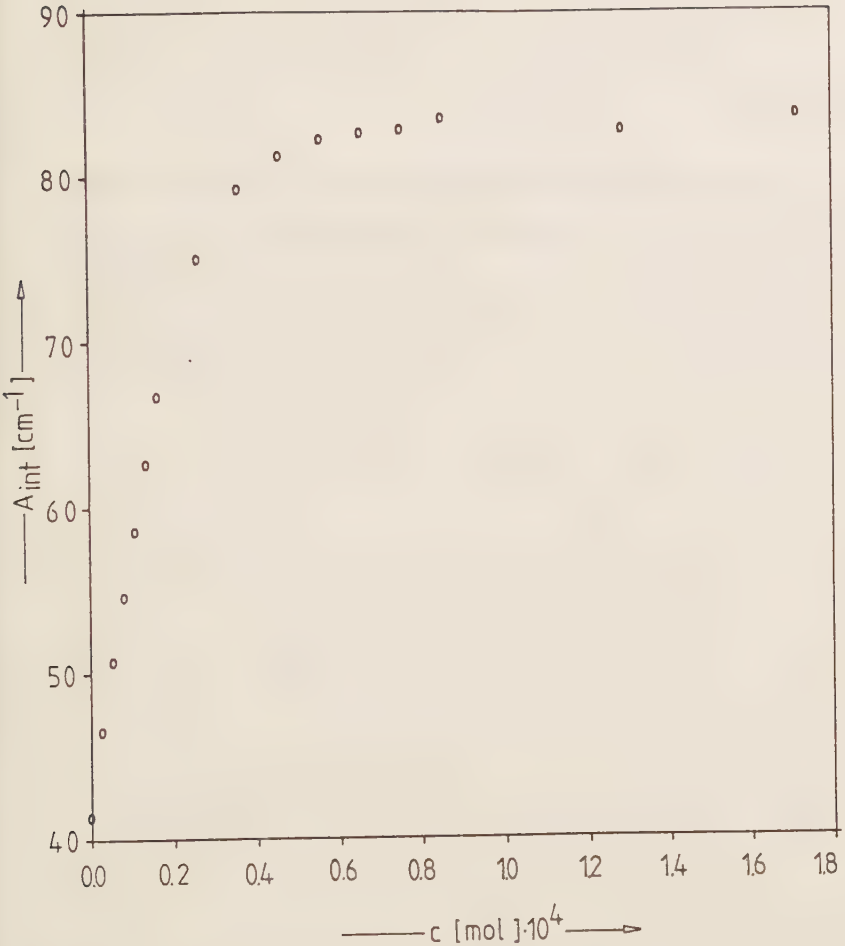


Abbildung 24 : Abhängigkeit der integralen Extinktion A_{int} von der zur Adsorption angebotenen Menge Deuteriumoxid c_{D_2O}

Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1}
Auswertung der Spektren aus Abb. 22

Extinktionskoeffizient der vollständig assoziierten OH- Gruppen $A'_{(OH)_E}$ (Endextinktion in Abb. 22) bekannt ist, nach zwei Verfahren möglich :

a) Da die OH- Gruppenkonzentration während der Messung konstant bleibt, ergibt sich der integrale Extinktionskoeffizient der OH-Gruppen, wie sie zu Beginn der Messung nach dem Dehydratisieren vorliegen, aus dem Verhältnis der integralen Anfangs- und Endextinktionen und dem integralen Extinktionskoeffizienten der assoziierten OH- Gruppen :

$$A'_{(OH)_A} = \frac{A_{int(OH)_A} \cdot A'_{(OH)_E}}{A_{int(OH)_E}} \qquad (16)$$

$A'_{(OH)_A}$: integraler Extinktionskoeffizient der OH- Gruppen am Anfang der Messung

$A_{int(OH)_A}$: integrale Extinktion der OH- Gruppen am Anfang der Messung

$A'_{(OH)_E}$: integraler Extinktionskoeffizient der assoziierten OH- Gruppen am Ende der Messung (bekannt)

$A_{int(OH)_E}$: integrale Extinktion der assoziierten OH- Gruppen am Ende der Messung.

b) Unter der Voraussetzung, daß der Anstieg der integralen Extinktionen im Anfangsteil der Messung linear ist, und daß gleichzeitig mit Erreichen der Endextinktion $A_{int(OH)_E}$ auch eine Monoschichtbelegung erreicht ist, ist eine Erweiterung der unter a) diskutierten Auswertung möglich. Abbildung 25 zeigt den so idealisierten Verlauf der integralen Extinktion mit der zur Adsorp-

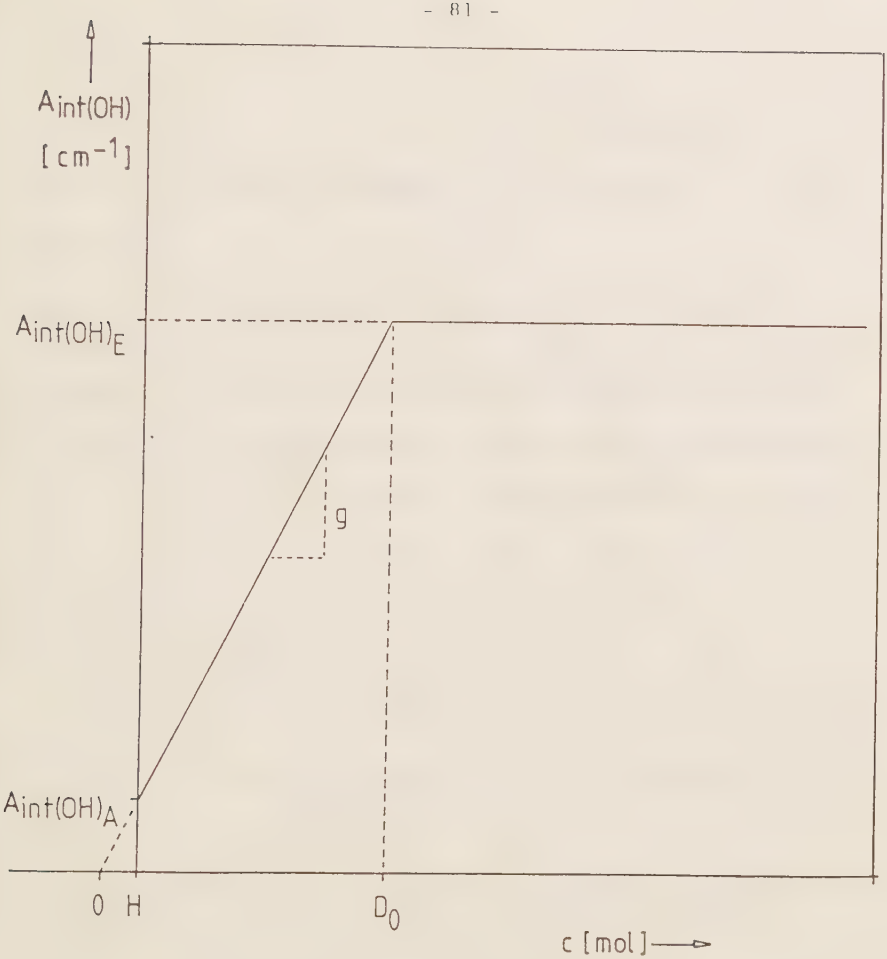


Abbildung 25 : Idealisierte Abhängigkeit der integralen Extinktion $A_{int(OH)}$ von der zur Adsorption angebotenen Menge Deuteriumoxid c_{D_2O}

Erläuterungen siehe Text

tion angebotenen Menge D_2O. Die Steigung g des linearen Anfangsteils ist dann :

$$g = \frac{A_{int(OH)_E} - A_{int(OH)_A}}{D_0 - H} \qquad (17)$$

H : Ausgangsbelegung der Probe

D_0 : Monoschichtbelegung

Mit (17) berechnet sich die Monoschichtbelegung D_0 der Probe zu

$$D_0 = \frac{A_{int(OH)_E} - A_{int(OH)_A}}{g} + H \qquad (18)$$

Mit bekanntem Extinktionskoeffizienten der assoziierten OH-Gruppen $A'_{(OH)_E}$ ergibt sich die Anfangsbelegung H der Probe nach dem Lambert-Beer-Boguerschen - Gesetz zu :

$$H = \frac{A_{int(OH)_E} \cdot F_p}{A'_{(OH)_E}} \qquad (19)$$

Setzt man nun (19) in (18) ein, kann die Monoschichtbelegung D_0 aus bekannten Größen berechnet werden :

$$D_0 = A_{int(OH)_E} \cdot (1/g + F_p/A'_{(OH)_E}) - A_{int(OH)_A}/g \qquad (20)$$

F_p : geometrische Oberfläche des Preßlings

Weiterhin kann aus (20) die integrale Extinktion der assoziierten OH- Gruppen am Ende der Messung $A_{int(OH)_E}$ berechnet werden

$$A_{int(OH)_E} = \frac{D_0 + A_{int(OH)_A}/g}{1/g + F_p/A'_{(OH)_E}} \qquad (21)$$

Mit der nach (21) berechneten Endextinktion kann wiederum nach (19) die Ausgangsbelegung H der Probe berechnet werden. Der integrale Extinktionskoeffizient der OH- Gruppen am Anfang der Messung $A'_{(OH)_A}$ wird nun durch Einsetzen von (21) in (16) erhalten :

$$A'_{(OH)_A} = A'_{(OH)_E} \cdot \frac{A_{int(OH)_A} \cdot (1/g + F_p/A'_{(OH)_E})}{D_0 + A_{int(OH)_A}/g} \qquad (22)$$

Die Auswertung der Messungen erfolgt dann in der Weise, daß zunächst aus allen Messungen ein Mittelwert für die Monoschichtbelegung D_0 berechnet wird. Mit diesem Mittelwert für D_0 werden dann nach (21) die Endextinktionen für jede einzelne Messung bestimmt. Die aus (21) berechnete Endextinktion dient dann zur Berechnung der Größen H aus (19) und $A'_{(OH)_A}$ aus (22).

Die beiden Auswerteverfahren nach a) und b) liefern im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Ergebnisse. Das Verfahren b) hat den Vorteil, daß auch die Messungen ausgewertet werden konnten, bei denen infolge eines H - D - Austausches der OH- Gruppen mit dem D_2O - Gas über der Probe am Ende der Messung keine sichere Bestimmung der Endextinktion möglich war. Die folgenden Ergebnisse sind alle nach dem Verfahren b) erhalten worden.

Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der assoziierten OH- Gruppen $A'_{(OH)_E}$ wurden die in Kap. 4.1.2.1 beschriebenen Rehydratisierungen im Wellenzahlbereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} ausgewertet. Der Mittelwert des integralen Extinktionskoeffizienten der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen ergibt sich dann zu $A'_{(OH)_E} = 7{,}1 \pm 0{,}2$ cm/μmol_{OH}.

Die Dehydratisierungstemperatur wurde im Bereich von 473 K bis 943 K variiert. Tiefere Temperaturen waren nicht möglich, da

vor jeder Messung die Apparatur mit D_2O gespült werden muß, und die dann deuteroxylierte Probe wieder mit H_2 hydroxyliert werden muß, der H - D - Austausch mit H_2 aber bei tiefen Temperaturen nur langsam und unvollständig verläuft / 14 /. Eine Hydroxylierung der Proben mit H_2O verläuft zwar auch bei tiefen Temperaturen vollständig und rasch, war aber hier nicht möglich, da nach einem Isotopenaustausch mit H_2O die Glaswände der Apparatur Wasser adsorbiert haben. Während der Messung ist dann mit einer Adsorption von Wasserdampf, der von den Glaswänden desorbiert, auf die Probe zu rechnen und die Konzentration der OH-gruppen auf der Probe ist nicht mehr konstant. Eine geringfügige Adsorption von D_2O dagegen wirkt sich in Anbetracht der großen während der Messung zu adsorbierenden Mengen an D_2O nicht störend aus. Dieser Anteil an OD- Gruppen wurde nach dem in Kap. 4.1.2.4 beschriebenen Verfahren sinngemäß korrigiert.

Ein merklicher D_2O- Partialdruck, wie er gegen Ende der Messung über der Probe herrscht, kann zu einem H - D - Austausch der OH- Gruppen mit dem D_2O in der Gasphase führen. Unter den hier gegebenen Bedingungen ist ein solcher Isotopenaustausch nur bei wenigen Messungen beobachtet worden, die Mehrzahl der Messungen zeigte einen horizontal verlaufenden Endteil der integralen Extinktionen der OH- Gruppen. Eine Auswertung nach der Methode b) ist selbst bei diesen Messungen möglich.

Der nach dem Verfahren b) bestimmte Wert für eine vollständige Monoschichtbelegung auf γ-Al_2O_3 von $D_0 = 11{,}6 \pm 0{,}4\ \mu mol_{H_2O}/m^2$ entspricht dem von Hollenberg in / 39 / berechneten Wert. Somit

ist bestätigt, daß die zum Auswerteverfahren b) gemachte Voraussetzung, daß gleichzeitig mit Erreichen des konstanten Endextinktionswerts $A_{int(OH)_E}$ der OH- Gruppen auch eine vollständige Monoschichtbelegung vorliegt, richtig ist.

Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen $A'_{(OH)_A}$ von der nach (19) berechneten OH- Gruppenbelegung n_a des γ-Al_2O_3. Es sind drei Teilbereiche zu unterscheiden. Bis zu einer Belegung von 1,5 $\mu mol_{H_2O}/m^2$, also etwa 13 % einer vollständigen Monoschichtbelegung wird ein nur geringer Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit der Belegung gemessen. Der Assoziationsgrad nimmt also innerhalb dieses Bereiches nicht wesentlich zu. Bis zu einer Belegung von 45 % nimmt dann der Extinktionskoeffizient fast linear mit der Belegung (Assoziationsgrad) zu, anschließend ist bis zu der größten gemessenen Belegung von 70 % nur ein geringer Anstieg zu beobachten.

Ob bei noch größeren Belegungen der theoretisch zu erwartende Endwert von 7,1 $cm/\mu mol_{OH}$ der vollständig assoziierten OH- Gruppen erreicht wird, konnte nicht gemessen werden, da, wie oben erläutert, eine Durchführung der Experimente nach Dehydratisierungstemperaturen unterhalb von 473 K nicht möglich war.

Die Zunahme des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen um einen Faktor von etwa 5 beim Übergang von isolierten zu assoziierten OH- Gruppen ist auf die Erhöhung des Dipolmoments der O-H - Bindung durch H - Brücken-

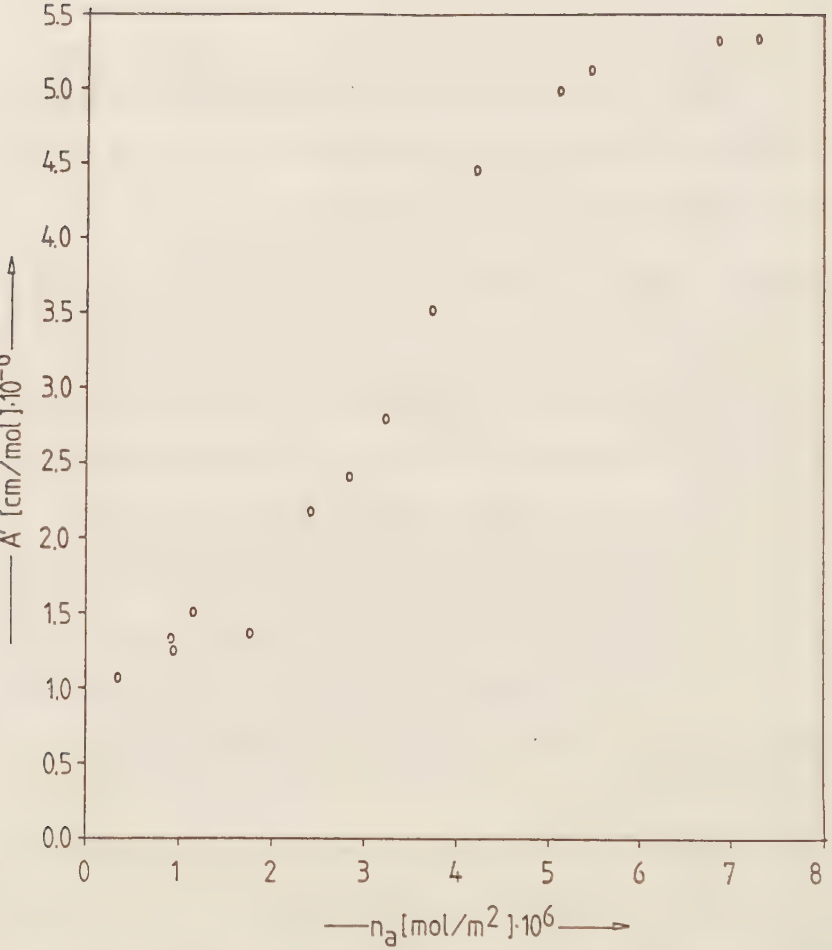


Abbildung 26 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)_A}$ der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 von der OH- Gruppenbelegung n_a ($\mu mol_{H_2O}/m^2$)

Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1}
Referenzspektrum : leere Küvette
Auswertung nach Methode b)

bildung mit anderen OH- (OD-) Gruppen zurückzuführen / 68 /. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß eine Intensitätszunahme der OH- Gruppen nicht nur durch Ausbildung von H - Brücken hervorgerufen wird, sondern auch eine Wechselwirkung mit anderen Molekülen, die keine H - Brücken bilden, den gleichen Effekt haben kann. So beobachten Fripiat et al. / 69 / bei der Adsorption von Ar, Kr und N_2 auf Y - Zeoliten ebenfalls eine Intensitätszunahme der OH- Absorptionsbande des Zeolits bei 3680 cm^{-1}. Diese Intensitätszunahme wird durch eine Erhöhung der effektiven Ladung am Wasserstoffatom als Folge der Wechselwirkung mit den adsorbierten Gasen gedeutet.

Ein Vergleich der hier gemessenen Extinktionskoeffizienten mit den für Wasser gültigen Werten ist problematisch, da die hier bestimmten Werte nur im Bereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} ausgewertet sind, also nicht den gesamten Absorptionsbereich der assoziierten OH- Gruppen erfassen. Vergleichbar mit Angaben aus der Literatur sind aber die nach (19) berechneten Belegungen, die sich nach einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur auf γ-Al_2O_3 einstellen. Abbildung 27 zeigt die so berechnete prozentuale Belegung Θ (vollständige Monoschichtbelegung bei 11,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ = 100 %) in Abhängigkeit von der Dehydratisierungstemperatur T (Symbol O). Zum Vergleich sind die aus den Angaben in der Literatur / 21, 22, 70 - 75 / gemittelten Belegungen (Symbol ▮) eingetragen. Die vertikalen Markierungen kennzeichnen den relativen Fehler des Mittelwerts.

Die in dieser Arbeit ermittelten Belegungen liegen durchweg un-

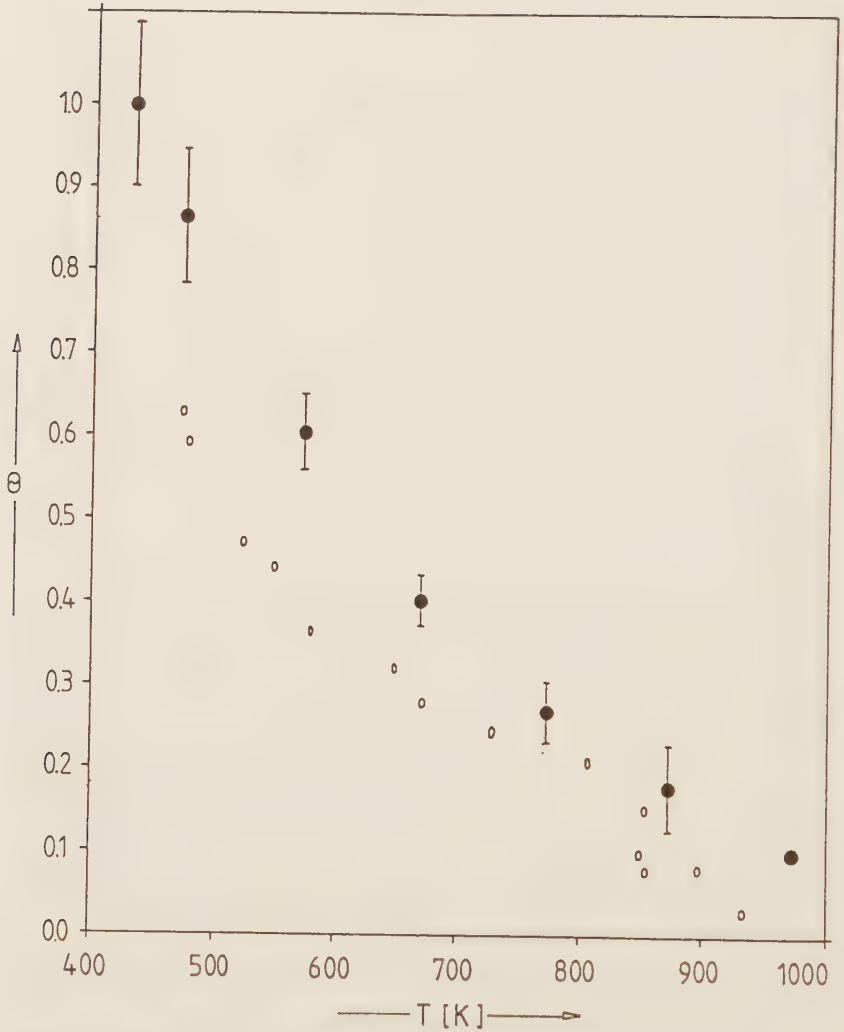


Abbildung 27 : Abhängigkeit der OH- Gruppenbelegung Θ des γ-Al_2O_3 von der Dehydratisierungstemperatur T

Θ = 1 für 11,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

Symbol O : diese Arbeit

Symbol ● : gemittelte Daten aus / 21, 22, 70 - 75 /

ter den Angaben aus der Literatur. Da die bei einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur erhaltene Belegung sehr empfindlich von der Ausheizdauer und der Güte des Vakuums abhängt, ist die hier gefundene Abweichung zu kleineren Belegungen wohl durch unterschiedliche experimentelle Bedingungen zu erklären. Ansonsten wird wie in den anderen Arbeiten ein annähernd exponentieller Abfall der OH- Gruppenbelegung mit der Dehydratisierungstemperatur erhalten.

Die Auftragung der OH- Gruppenbelegung gegen die normierte integrale Extinktion A_n, gemessen direkt nach der Dehydratisierung, liefert die in Abbildung 28 dargestellte Eichkurve, die eine direkte Bestimmung der Hydroxylgruppenbelegung des γ-Al_2O_3 aus dem IR- Spektrum gestattet. Die normierte integrale Extinktion A_n ist wie folgt zu berechnen :

$$A_n = \frac{A_{int(OH)_A} \cdot F_p}{m_p \cdot F_s} \qquad (23)$$

A_n : normierte integrale Extinktion

$A_{int(OH)_A}$: integrale Extinktion im Bereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} (Referenzspektrum : leere Küvette)

m_p : Masse des Preßlings in Gramm

F_s : Spezifische Oberfläche in m^2/g

F_p : geometrische Oberfläche des Preßlings in m^2

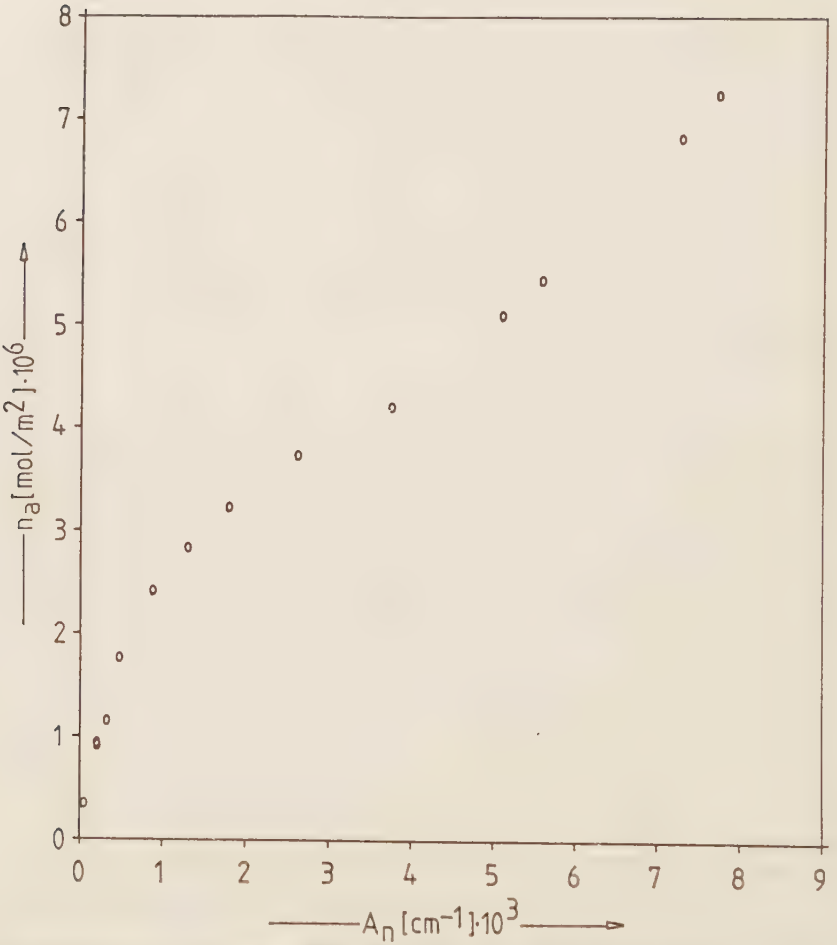


Abbildung 28 : Zusammenhang zwischen OH- Gruppenbelegung n_a (in $\mu mol_{H_2O}/m^2$) des γ-Al_2O_3 und der normierten Extinktion A_n

Erläuterungen siehe Text

4.1.5.2 Ermittlung der Hydroxylgruppenbelegung einer γ-Al_2O_3 - Probe aus dem IR - Spektrum

De- und Rehydratisierung des γ-Al_2O_3 sind nicht reversibel / 49 - 52 /. Je nachdem, ob eine bestimmte OH- Gruppenbelegung durch De- oder Rehydratisierung des γ-Al_2O_3 eingestellt ist, erhält man ein unterschiedliches Verhältnis der verschiedenen Typen von Oberflächenhydroxylgruppen. Abbildung 29 zeigt zwei Spektren des γ-Al_2O_3 mit annähernd gleicher OH- Gruppenbelegung. Spektrum Nr. 1 ist nach einer Ausheizbehandlung bei 873 K und anschließender Rehydratisierung bei 307 K gemessen worden, das Spektrum Nr. 2 wurde bei Raumtemperatur nach Dehydratisierung bei 500 K gemessen. Das Differenzspektrum 1-2 zeigt deutlich, daß in Spektrum Nr. 1 mehr koordinativ gebundenes Wasser (Deformationsbande bei 1640 cm^{-1}, breite und unstrukturierte Bande bei 3100 cm^{-1}) vorhanden ist, während der Anteil an isolierten OH- Gruppen (Bereich 3853 cm^{-1} bis 3630 cm^{-1}) geringer ist.

Um zunächst ein objektives Kriterium dafür zu finden, ob eine bestimmte Belegung durch De- oder Rehydratisieren eingestellt ist, wurde der gesamte OH- Valenzschwingungsbereich in drei Teilbereiche unterteilt :

1) 3853 cm^{-1} bis 3630 cm^{-1}
2) 3630 cm^{-1} bis 3109 cm^{-1}
3) 3109 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}

Die Integration sowohl der durch De- als auch der durch Rehydratisierung erhaltenen Spektren aus den vorhergehenden Messungen in diesen Grenzen mit einer gemeinsamen Basislinie von 3853 cm^{-1}

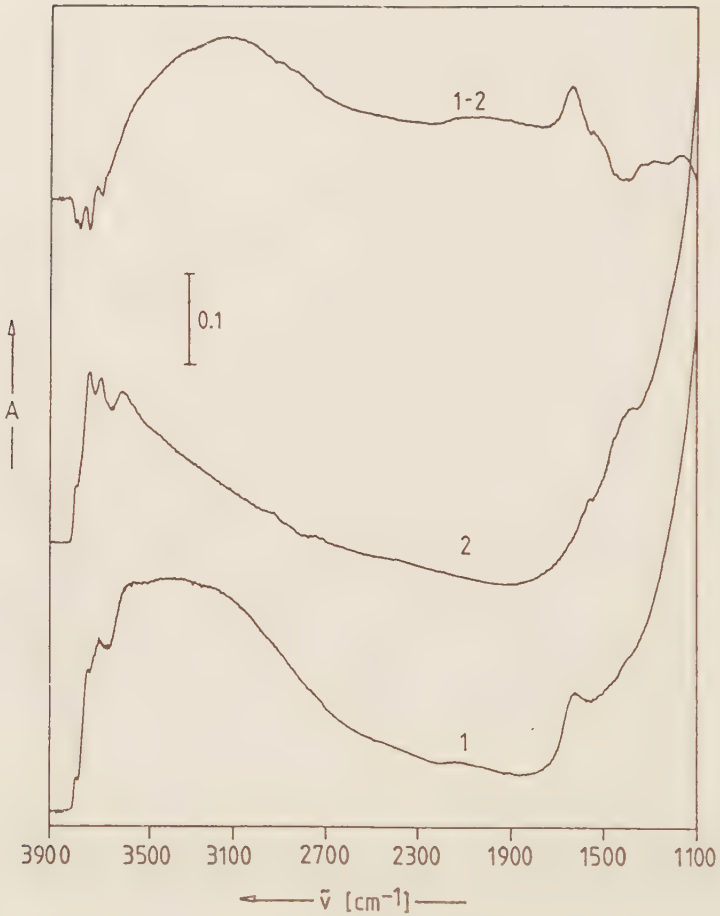


Abbildung 29 : Vergleich De- und Rehydratisierung des γ-Al_2O_3

Nr. 1 : Rehydratisierung; n_a = 12,0 $\mu mol_{OH}/m^2$

Nr. 2 : Dehydratisierung; n_a = 11,7 $\mu mol_{OH}/m^2$

Referenzspektrum für Nr. 1 und 2 : leere Küvette

Nr. 1-2 : Nr.1 mit Nr. 2 als Referenzspektrum

bis 2200 cm^{-1} zeigt, daß für die Bereiche 2) und 3) ein jeweils konstantes Verhältnis der normierten integralen Extinktionen $A_{n(2)}/A_{n(3)}$ bei Proben unterschiedlicher Belegung erhalten wird. Abbildung 30 zeigt die Auftragung der normierten integralen Extinktionen des Bereiches 2) $A_{n(2)}$ gegen die Extinktion des Bereiches 3) $A_{n(3)}$ sowohl für die nach Dehydratisierung bei unterschiedlichen Temperaturen als auch für die nach Rehydratisieren hochausgeheizter γ-Al_2O_3 - Proben erhaltenen Spektren. Es wird jeweils ein linearer Zusammenhang erhalten. So ist es möglich zu entscheiden, ob eine γ-Al_2O_3 - Probe nach einer Ausheizbehandlung während des Abkühlens auf die Meßtemperatur wieder Wasser aus der Apparatur readsorbiert hat.

In Kapitel 4.1.5.1 ist in Abb. 28 die Eichkurve zur Bestimmung der Belegung einer γ-Al_2O_3 - Probe aus der normierten Extinktion A_n dargestellt. Sie ist gültig für Proben, die nach der Dehydratisierung kein Wasser mehr zusätzlich adsorbiert haben. Für die Proben, die nach einer Ausheizbehandlung wieder rehydratisiert wurden (Kap. 4.1.2.1), läßt sich auf folgendem Weg eine Formel angeben, nach der die Belegung dieser Proben berechnet werden kann :

Aus den normierten integralen Extinktionen $A_{n(ii)}$, ermittelt in den drei Teilbereichen, wird zusammen mit der bekannten OH-Gruppenbelegung $n_a(jj)$ des Spektrums (jj) ein Gleichungssystem aufgestellt :

$$a \cdot A_{n(1)}(i) + b \cdot A_{n(2)}(i) + c \cdot A_{n(3)}(i) = n_a(i)$$
$$a \cdot A_{n(1)}(j) + b \cdot A_{n(2)}(j) + c \cdot A_{n(3)}(j) = n_a(j)$$
$$a \cdot A_{n(1)}(k) + b \cdot A_{n(2)}(k) + c \cdot A_{n(3)}(k) = n_a(k)$$

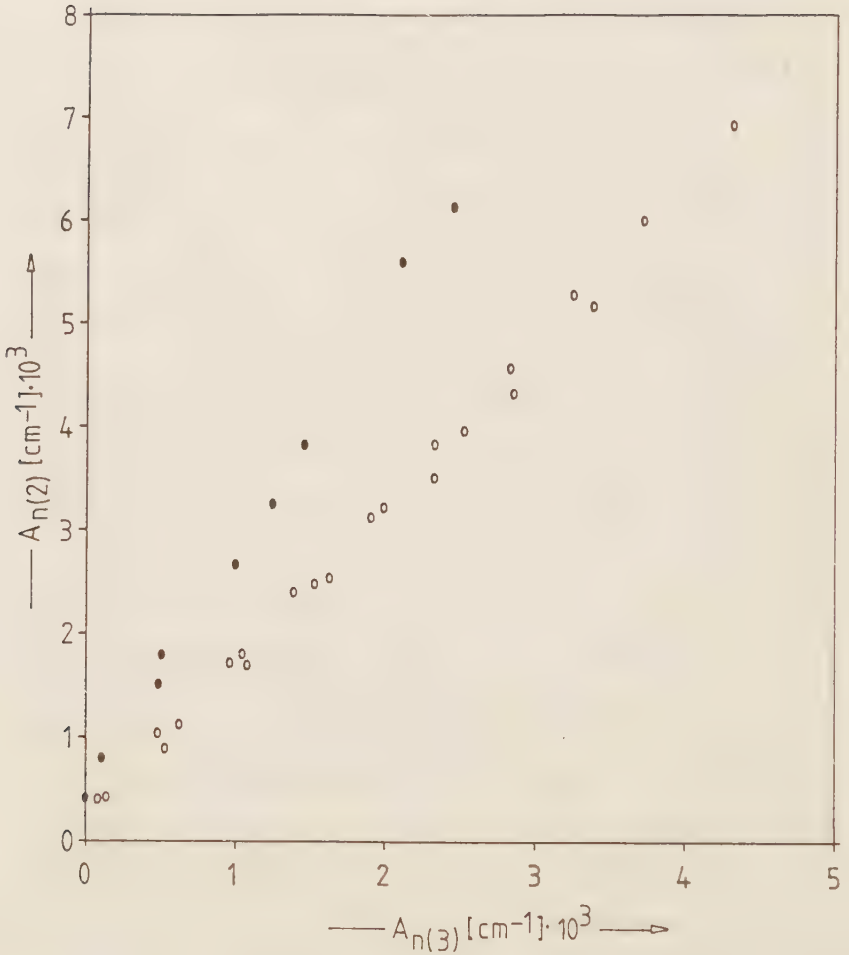


Abbildung 30 : Vergleich Dehydratisierung (Symbol ●) und Rehydratisierung (Symbol O) des γ-Al_2O_3

$A_{n(2)}$: normierte integrale Extinktion im Bereich von 3639 cm^{-1} bis 3109 cm^{-1}

$A_{n(3)}$: normierte integrale Extinktion im Bereich von 3109 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}

Basislinie für beide Bereiche : 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}

Die Lösung dieses Gleichungssystems, erhalten aus der Kombination einer Vielzahl von jeweils drei Spektren, lautet :

$a = 7{,}3351 \cdot 10^{-3}$

$b = -\ 6{,}3098 \cdot 10^{-4}$

$c = 8{,}1313 \cdot 10^{-4}$

Eine Überprüfung zeigt, daß mit diesen Koeffizienten die Belegungen der rehydratisierten Proben mit einer Genauigkeit von durchschnittlich 2 % berechnet werden können.

Die Gültigkeit der Koeffizienten wurde auch an den Proben, die nur bei einer bestimmten Temperatur dehydratisiert wurden, überprüft. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 10.

n_a (gemessen) ($\mu mol_{OH}/m^2$)	n_a (berechnet) ($\mu mol_{OH}/m^2$)	rel. Fehler in %
14,5	13,7	5,5
13,7	14,0	2,2
10,2	11,5	12,7
8,4	9,1	8,3
7,5	8,5	13,3
6,5	7,2	10,8
4,8	4,1	14,6
3,5	2,9	17,1
2,3	2,5	8,7
1,9	1,8	5,3
1,8	1,7	5,6
1,4	1,5	7,1
0,7	0,8	14,3

Tabelle 10 : Vergleich gemessener und berechneter Belegungen für γ-Al_2O_3, bei unterschiedlichen Temperaturen dehydratisiert

Die Schwankungen in der Genauigkeit, mit der die Belegungen der dehydratisierten Proben berechnet werden können, sind darauf zurückzuführen, daß die Proben nach dem Abkühlen auf die Meßtemperatur teilweise D_2O aus der Apparatur adsorbiert hatten (s. Kap. 4.1.5.1, S. 84).

Zur Bestimmung der OH- Gruppenbelegung einer γ-Al_2O_3 - Probe aus dem IR- Spektrum wird also so vorgegangen, daß mit Hilfe der Abb. 30 anhand des Verhältnisses $A_{n(2)}$ zu $A_{n(3)}$ entschieden wird, ob die Belegung der Probe über die drei einzelnen normierten Extinktionen aus den Koeffizienten a, b, c berechnet wird, oder aber besser aus der Eichkurve der Abb.28 (Kap. 4.1. 5.1) anhand der normierten Extinktion im Bereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} zu bestimmen ist.

4.1.5.3 Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3 mit D_2O

In Kap. 4.1.3 wurde gezeigt, daß die assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3 einen größeren integralen Extinktionskoeffizienten haben, als die des γ-Al_2O_3. Dies ist auf einen größeren Anteil des koordinativen Rehydratisierungsmechanismus und auf die kleineren Abstände benachbarter OH- Gruppen beim α-Al_2O_3 zurückzuführen. Die Methode der successiven Assoziierung der Oberflächenhydroxylgruppen mit D_2O gestattet es, die integralen Extinktionskoeffizienten unabhängig vom Rehydratisierungsmechanismus zu bestimmen. In Abhängigkeit von der Belegung sollte auf α-Al_2O_3 der Extinktionskoeffizient ähnlich

ansteigen, wie der an γ-Al_2O_3 gemessene, wobei bei gleicher Belegung der Extinktionskoeffizient der OH- Gruppen des α-Al_2O_3 größer sein sollte, da hier die Wechselwirkung benachbarter OH-Gruppen stärker ist.

Die Dehydratisierungstemperatur wurde im Bereich von 438 K bis 900 K variiert. Zur Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der vollständig assoziierten OH- Gruppen im Bereich von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1} dienten die in Kap. 4.1.3 beschriebenen Messungen zur Rehydratisierung des α-Al_2O_3. Der Mittelwert ergibt sich zu $A'_{(OH)_E} = 10{,}2 \pm 0{,}2$ cm/μmol_{OH}.

Die nach (18) zunächst aus allen Messungen berechnete Monoschichtkapazität des α-Al_2O_3 beträgt $D_0 = 13{,}6 \pm 1{,}0$ $\mu mol_{H_2O}/m^2$ und liegt zwischen den in / 76, 21 / angegebenen Werten von D_0= 12,8 bzw. 15,8 $\mu mol_{H_2O}/m^2$. Dies bestätigt, daß die Voraussetzungen für eine Auswertung nach der in Kap. 4.1.5.1 beschriebenen Auswertemethode b) auch für α-Al_2O_3 erfüllt sind.

Abbildung 31 zeigt die gemessenen integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)_A}$ der Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der prozentualen Monoschichtbelegung (mit D_0 = 13,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$; Symbol ■). Zum Vergleich sind ebenfalls die für γ-Al_2O_3 gemessenen Extinktionskoeffizienten eingetragen (mit D_0 = 11,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$; Symbol O). Es ergibt sich für α-Al_2O_3 der prinzipiell gleiche Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit der Belegung wie beim γ-Al_2O_3, wobei die für α-Al_2O_3 bestimmten Werte bei gleichem Belegungsgrad immer größer sind.

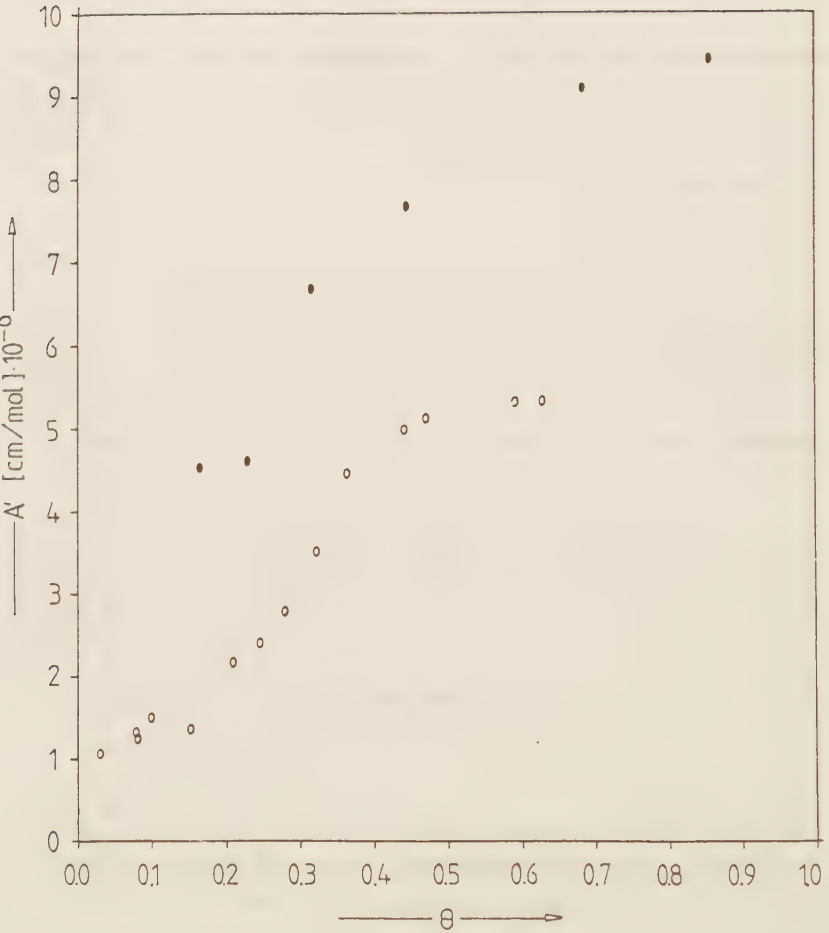


Abbildung 31 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)_A}$ der Oberflächenhydroxylgruppen des α-Al_2O_3 und γ-Al_2O_3 von der OH- Gruppenbelegung θ

Symbol O : γ-Al_2O_3 ; θ = 1 für 11,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

Symbol ● : α-Al_2O_3 ; θ = 1 für 13,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

Da die hier bestimmten integralen Extinktionskoeffizienten unabhängig vom Verhältnis der beiden Rehydratisierungsmechanismen sind, ist der Unterschied zwischen den beiden Oxiden sicherlich zum Teil auf die beim α-Al_2O_3 kleineren Abstände benachbarter OH- Gruppen (s. Kap. 4.1.3) zurückzuführen, die eine stärkere Wechselwirkung der OH- Gruppen zur Folge haben.

Wie im Falle des γ-Al_2O_3 ist der Vergleich der hier bestimmten integralen Extinktionskoeffizienten mit denen des flüssigen und gasförmigen Wassers aufgrund des kleineren Integrationsintervalls problematisch. Vergleichbar mit Angaben aus der Literatur ist nur die Belegung, die sich nach einer bestimmten Dehydratisierungsbehandlung auf der Probe eingestellt hat. Abbildung 32 zeigt einen annähernd exponentiellen Abfall der Belegung (D_0 = 13,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ = 100 %) mit der Dehydratisierungstemperatur. Im Vergleich zum γ-Al_2O_3 sind beim α-Al_2O_3 die bei gleicher Ausheiztemperatur gemessenen Belegungen größer. Der Vergleich mit den Daten aus der Literatur / 71 , 21 / zeigt wieder eine Abweichung zu kleineren Belegungen, insbesondere bei niedrigen Dehydratisierungstemperaturen. Dies ist auf unterschiedliche experimentelle Bedingungen (s. Kap. 4.1.5.1) zurückzuführen.

Die Eichkurve für die Ermittlung der Oberflächenhydroxylgruppenbelegung des α-Al_2O_3 aus dem IR- Spektrum ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Berechnung der normierten Extinktion A_n erfolgt nach Gleichung (23) in den Integrationsgrenzen von 3853 cm^{-1} bis 2870 cm^{-1}.

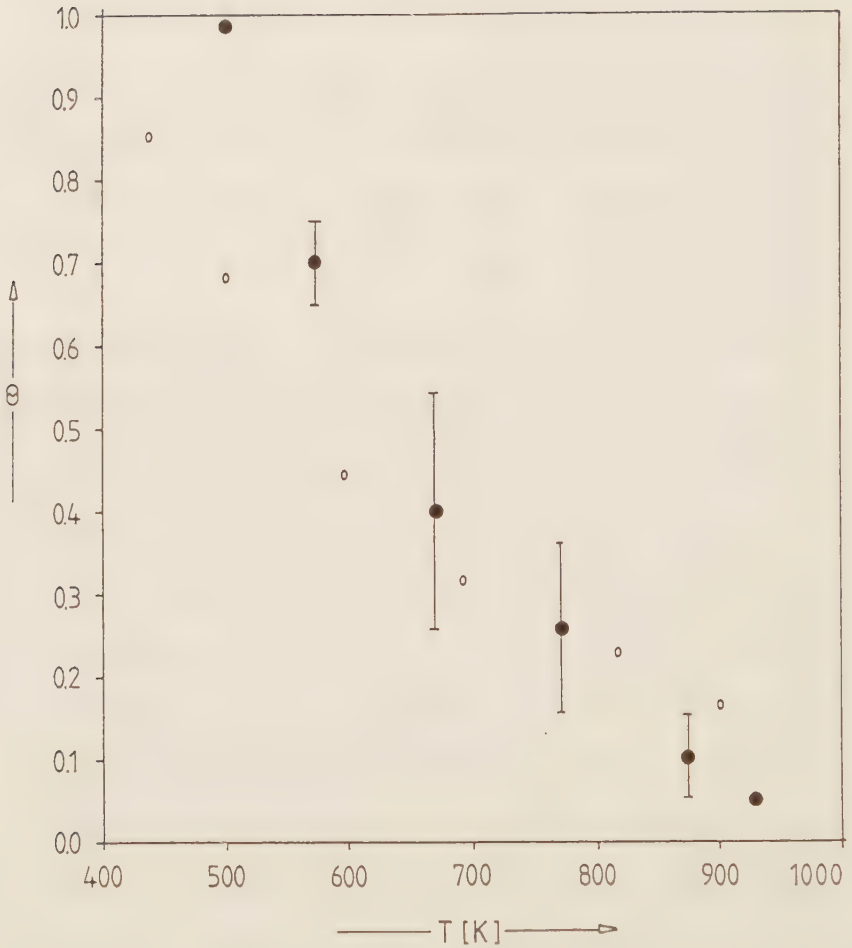


Abbildung 32 : Abhängigkeit der Hydroxylgruppenbelegung Θ des α-Al_2O_3 von der Dehydratisierungstemperatur T

Θ = 1 für 13,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

Symbol O : diese Arbeit

Symbol ■ : gemittelte Daten aus / 21, 71 /
vertikale Markierung ≙ rel. Fehler

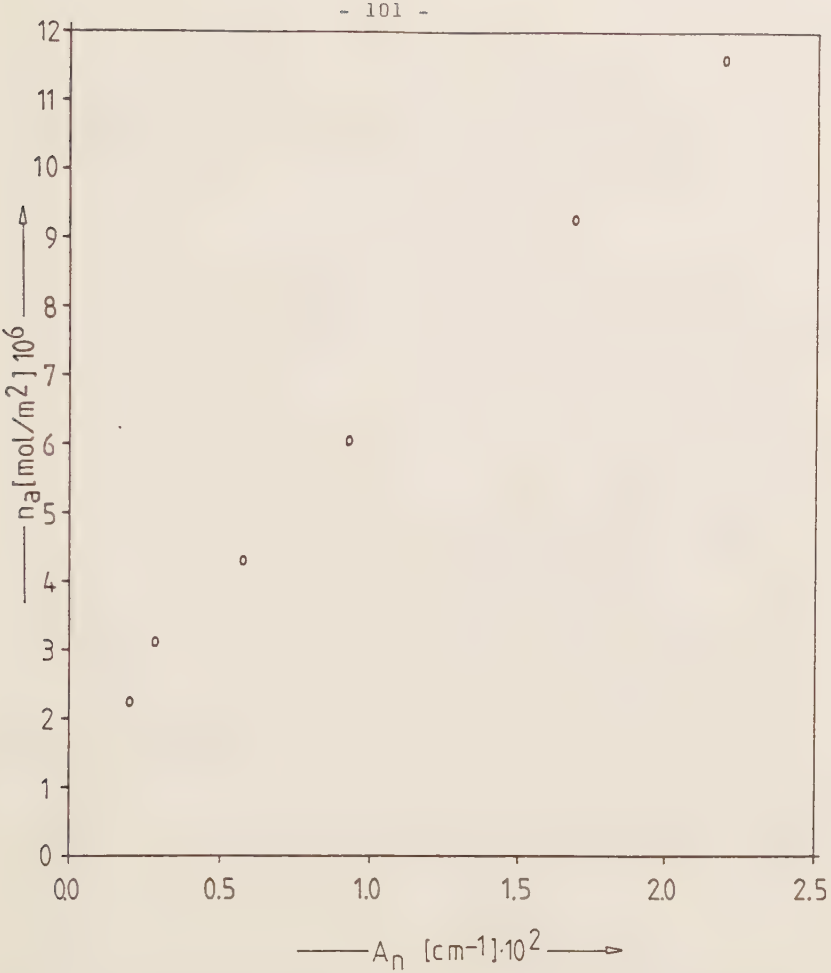


Abbildung 33 : Zusammenhang zwischen OH- Gruppenbelegung n_a (in $\mu mol_{H_2O}/m^2$) des α-Al_2O_3 und der normierten Extinktion A_n

Erläuterungen siehe Text

4.1.6 Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächendeuteroxylgruppen des γ-Al_2O_3 durch successive Desorption von D_2O.

In den vorhergehenden Abschnitten wurden zwei Methoden zur Bestimmung der integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von Oxiden vorgestellt. Durch successives Rehydratisieren dehydratisierter Proben konnte der Extinktionskoeffizient der OH- Gruppen bestimmt werden, die während der Rehydratisierung neu gebildet werden. Das zweite Verfahren der successiven Assoziierung der OH- Gruppen mit D_2O gestattet die Ermittlung der Extinktionskoeffizienten der Hydroxylgruppen, die nach einer bestimmten Ausheizbehandlung auf der Oxidoberfläche ausgebildet werden. Der Nachteil des zweiten Verfahrens besteht darin, daß es die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten der vollständig assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen voraussetzt und nur ein Teil des Absorptionsbereiches der OH- Gruppen zur Auswertung zur Verfügung steht. Beide Methoden haben gemeinsam, daß definierte Wassermengen auf die Probe adsorbiert werden.

Eine Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen, die bei der Dehydratisierung der Probe ausgebildet werden, sollte aber auch möglich sein, wenn die bei der Dehydratisierung desorbierte Wassermenge quantitativ erfaßt werden kann. Die quantitative Bestimmung des desorbierten Wassers kann z.B. über Druckmessungen oder thermogravimetrische Bestimmungen erfolgen.

In dieser Arbeit wird das desorbierte Wasser über die quantitative Auswertung der Gasspektren des Wasserdampfes bestimmt. In den zweiten Strahlengang des Spektrometers wird eine Gasküvette eingebracht, die über die Vakuumapparatur mit der Küvette im ersten Strahlengang, in der die Spektren des Oxids gemessen werden, gekoppelt ist. Diese Anordnung gestattet es, nacheinander das Spektrum des Oxids und das Gasspektrum des desorbierten Wassers zu registrieren. Über eine Eichkurve ist die quantitative Bestimmung des Wasserdampfes möglich (s. Kap 3.5.2).

Die quantitative Bestimmung von H_2O- Dampf ist problematisch, da das Gasspektrum des H_2O immer durch Überlagerung mit den Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes verfälscht ist. Die Messungen wurden daher zunächst nur an deuteroxylierten Proben durchgeführt, da die Absorptionen des atmoshärischen Waserdampfes sich im Gasspektrum des D_2O nicht störend auswirken. Messungen an hydroxylierten Proben sind in Kap. 4.2.2 beschrieben.

Zur Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächendeuteroxylgruppen des γ-Al_2O_3 werden die Proben zunächst vollständig mit D_2O deuteroxyliert. Anschließend erfolgt die schrittweise Dehydratisierung, zu jedem Dehydratisierungsschritt wird das Spektrum des γ-Al_2O_3 und das Gasspektrum des desorbierten D_2O registriert (s. Kap. 3.3.2).

Mit steigender Dehydratisierungstemperatur steigt auch die Meßtemperatur, bei der die Spektren des Oxids registriert werden, von etwa 300 K zu Beginn der Messung auf etwa 410 K gegen Ende der Messung an. Um festzustellen, ob eine Temperaturabhängigkeit

der Oxidspektren in diesem Temperaturintervall zu berücksichtigen ist, wurden zu jedem Dehydratisierungsschritt jeweils zwei Oxidspektren registriert (s. Kap. 3.3.2) :

a) Ein Spektrum direkt nach dem Einbringen der Oxidprobe von der Ausheiz- in die Meßzone (relativ hohe Meßtemperatur)

b) Ein zweites Spektrum, nachdem das Gasspektrum im zweiten Strahlengang registriert wurde (relativ niedrige Meßtemperatur).

Der Temperaturunterschied zwischen a) und b) betrug bis zu 130 K. Beide Oxidspektren lieferten im Rahmen der Meßgenauigkeiten gleiche Ergebnisse, eine Temperaturabhängigkeit der Spektren ist also nicht zu berücksichtigen.

Die Meßtemperatur in der Gasküvette steigt während der Messung um etwa 5 K. Eine Temperaturabhängigkeit der Gasspektren des D_2O ist nach / 27 / in diesem Temperaturbereich zu vernachlässigen.

Abbildung 34 zeigt die Spektren des deuteroxylierten γ-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Dehydratisierungstemperatur. Spektrum Nr. 1 ist nach der Deuteroxylierung mit D_2O bei Raumtemperatur gemessen. Hier ist die breite unstrukturierte Bande der assoziierten OD- Gruppen dominierend, die isolierten OD- Gruppen sind nur durch Schultern auf der hochfrequenten Seite der Bande zu erkennen. Mit zunehmendem Dehydratisierungsgrad verschwinden die Absorptionen der assoziierten OD- Gruppen, während die für isolierte Oberflächendeuteroxylgruppen typische Bandenstruktur / 37, 77 / immer deutlicher zu erkennen ist. Bei hohen Dehydratisierungstemperaturen nehmen auch die Intensitäten der isolierten

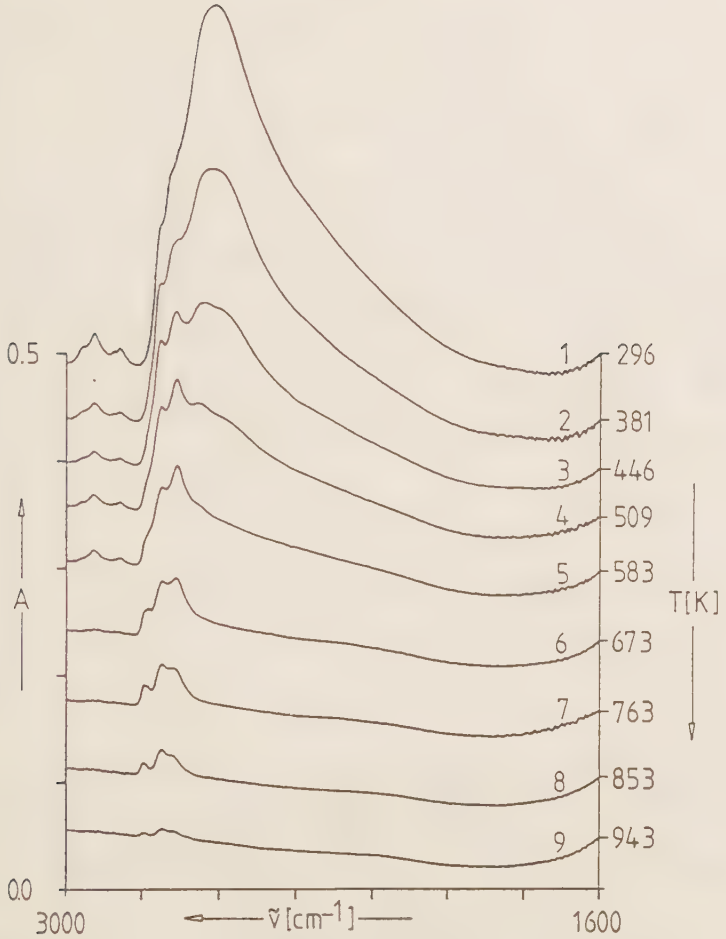


Abbildung 34 : Successive Dehydratisierung des γ-Al_2O_3

Referenzspektrum: leere Küvette

Deuteroxylbanden ab.

Abbildung 35 zeigt die Differenzspektren, die sich zwischen den Spektren zweier Dehydratisierungstemperaturen der Abb. 34 erge-

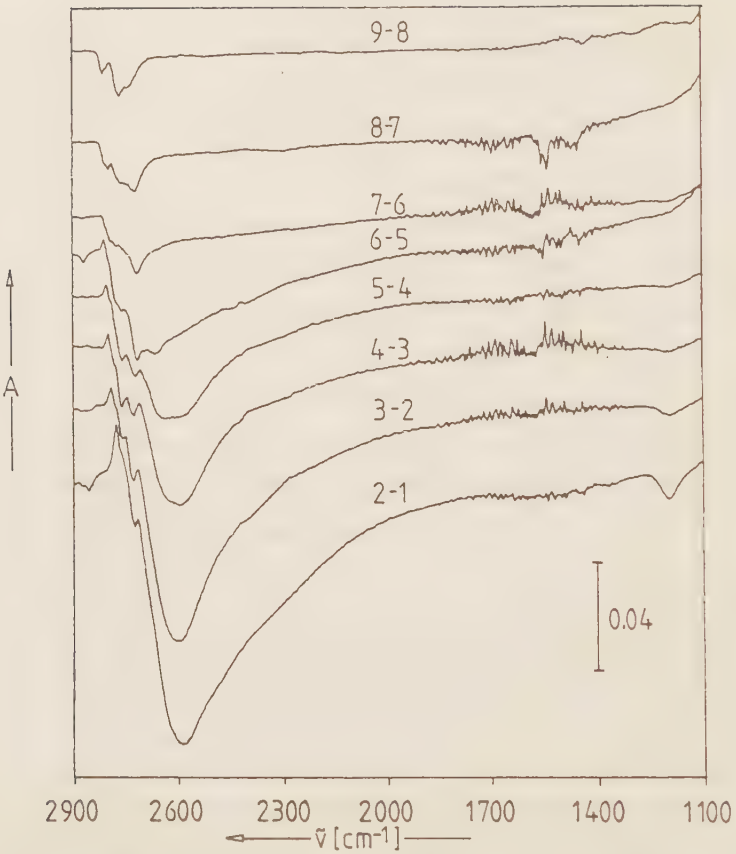


Abbildung 35 : Successive Dehydratisierung des γ-Al_2O_3

Differenzspektren zu Abb.34

Erläuterungen siehe Text

ben. Die Bezeichnung 3-2 z.B. bedeutet, daß das Spektrum Nr. 3 der Abb. 34 mit Spektrum Nr. 2 der Abb. 34 als Untergrund dargestellt ist.

Der Verlauf der Dehydratisierung läßt sich demnach so beschreiben

a) Die Konzentration der assoziierten OD- Gruppen nimmt kontinuierlich ab (Bereich 2700 cm^{-1} bis 1930 cm^{-1}).

b) Anhand der Deformationsbande bei 1215 cm^{-1} ist bis Spektrum Nr. 4-3 die Desorption des koordinativ adsorbierten D_2O zu erkennen.

c) Zu Beginn der Messung ist die Intensitätszunahme der hochfrequenten Bande bei 2781 cm^{-1} zu erkennen (bis Spektrum Nr.6-5).

d) Bei hohen Temperaturen desorbieren nur isolierte OD- Gruppen, das Differenzspektrum Nr. 9-8 zeigt die für eine stark dehydratisierte γ-Al_2O_3 - Probe charakteristische OD- Bandenstruktur.

Bemerkenswert ist, daß zu Beginn die Intensität der hochfrequenten Bande bei 2781 cm^{-1} zunimmt. Ob die Intensitätsänderungen der Banden bei 2758 cm^{-1} und 2727 cm^{-1} (Schultern auf der hochfrequenten Seite der breiten Assoziatbande in Spektrum Nr. 2-1 und 3-2) in den ersten beiden Differenzspektren (Nr. 2-1 und 3-2) einer Zu- oder Abnahme der Intensität zuzuordenen sind, kann aufgrund der Überlagerung mit der breiten Assoziatbande nicht entschieden werden.

Abbildung 36 zeigt die integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ (2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}), die aus den Extinktionen der Differenzspektren (entsprechend der Abb. 35) und den jeweiligen Mengen an desorbiertem D_2O berechnet sind, in Abhängigkeit vom betreffenden Dehydratisierungsintervall. Die vertikalen Markierungen kennzeichen den rel. Fehler des Mittelwerts aus verschiedenen Messungen. Zum Vergleich sind ebenfalls die Extinktionskoeffizienten für flüssiges und gasförmiges D_2O / 60, 61 / ein-

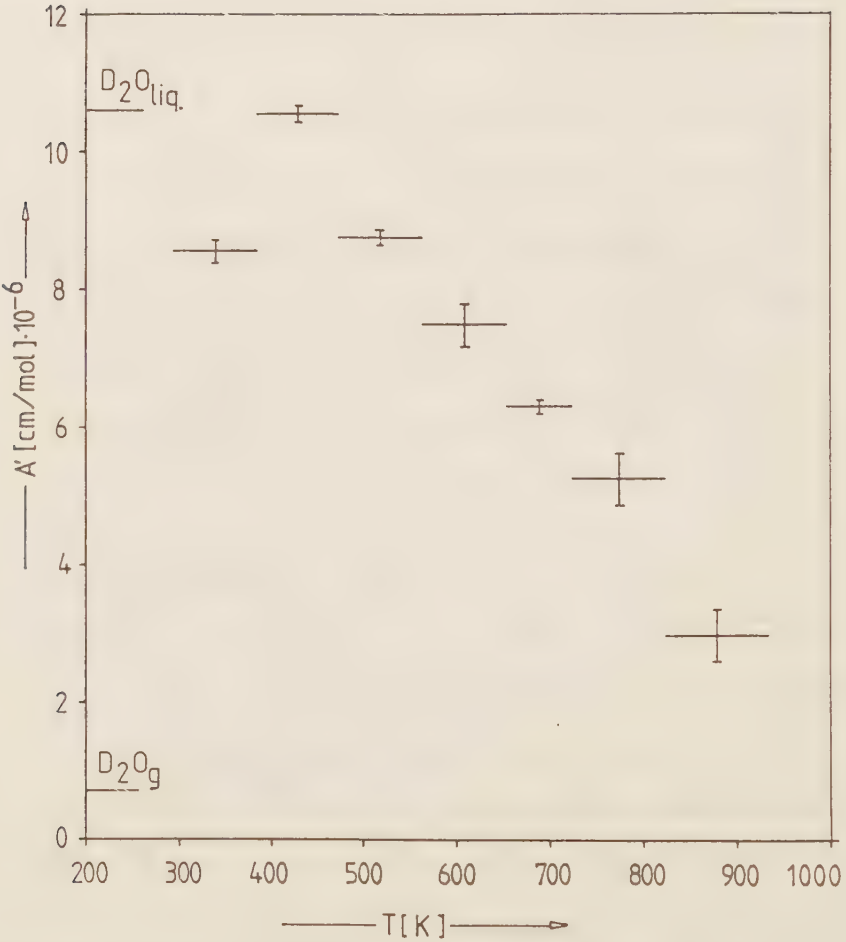


Abbildung 36 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ ($cm/\mu mol_{OD}$) der desorbierten OD- Gruppenspecies des γ-Al_2O_3 vom Dehydratisierungsintervall

Auswertung der Differenzspektren nach Abb. 35
Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}

getragen. Diese Darstellung gibt Auskunft über das Verhältnis von assoziierten zu isolierten OD- Gruppen, die bei gegebenem Temperaturintervall desorbieren.

Vom ersten zum zweiten Dehydratisierungsschritt steigt der Extinktionskoeffizient der desorbierten OD- Gruppenspecies zunächst an und fällt dann kontinuierlich mit der Dehydratisierungstemperatur ab. Der zu Beginn gemessene Anstieg des Extinktionskoeffizienten ist auf die Intensitätszunahme der hochfrequenten Bande bei 2781 cm^{-1}, die eine Verminderung der integralen Extinktion im Differenzspektrum zur Folge hat, zurückzuführen. Das Maximum bei 450 K entspricht dem für flüssiges D_2O geltendem Extinktionskoeffizienten. Hier sind also stark assoziierte OD- Gruppen und koordinativ gebundenes D_2O desorbiert worden. Mit zunehmender Dehydratisierungstemperatur nimmt der Extinktionskoeffizient dann entsprechend einem immer geringer werdenden Anteil an assoziierten OD- Gruppen ab. Gemäß dem Spektrum Nr. 9-8 der Abb. 35 entspricht der letzte Wert von $A'_{(OD)}$ = 3,0 $cm/\mu mol_{OD}$ dem Extinktionskoeffizienten der isolierten OD- Gruppen des γ-Al_2O_3. Mit der Methode der successiven Rehydratisierung (Kap. 4.1.2.5) wurde der Extinktionskoeffizient der isolierten OD- Gruppen bei einer Rehydratisierungstemperatur von 686 K zu $A'_{(OD)}$ = 2,7 $cm/\mu mol_{OD}$ bestimmt. Dies zeigt die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse.

Die in Abb. 36 dargestellten Extinktionskoeffizienten sind aus den Differenzspektren berechnet und den im jeweiligen Temperaturintervall desorbierenden OD- Gruppenspecies zuzuordnen. Die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der bei

einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur noch auf der Probe verbliebenen OD- Gruppen von der Belegung (analog zu Abb. 26, Kap. 4.1.5.1) läßt sich aus den Messungen wie folgt angeben :

Aus den bei 381 K und 943 K gemessenen Extinktionskoeffizienten der desorbierten OD- Gruppenspecies läßt sich zusammen mit den zugehörigen Mengen an desorbiertem D_2O die Ausgangsbelegung der Probe vor dem ersten Dehydratisierungsschritt berechnen. Mit bekannter Ausgangsbelegung kann jetzt der integrale Extinktionskoeffizient der jeweiligen OD- Bandenstruktur der Spektren aus Abb.34 (Referenzspektrum leere Küvette) aus den integralen Extinktionen dieser Spektren und der verbliebenen OD- Gruppenkonzentration n_a (berechnet aus den Mengen an desorbiertem D_2O) ermittelt werden.

Abbildung 37 zeigt die so erhaltene Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ der Oberflächendeuteroxylgruppen des γ-Al_2O_3 von der OD- Gruppenbelegung. Wie bei der analogen Darstellung für den OH- Bereich (Abb. 26, Kap. 4.1.5.1) wird bei kleinen Belegungen ein geringer Anstieg des Extinktionskoeffizienten erhalten, der dann mit zunehmendem Assoziationsgrad größer wird und schließlich bei hohen Belegungen einen annähernd konstanten Wert erreicht. Insbesondere zeigt sich, daß der Extinktionskoeffizient sich nicht mehr ändert, wenn eine vollständige Monoschichtbelegung (vertikale Markierung in Abb. 37) erreicht ist.

Abbildung 38 zeigt die Abhängigkeit der aus den Messungen ermittelten Belegung von der Dehydratisierungstemperatur (Sym-

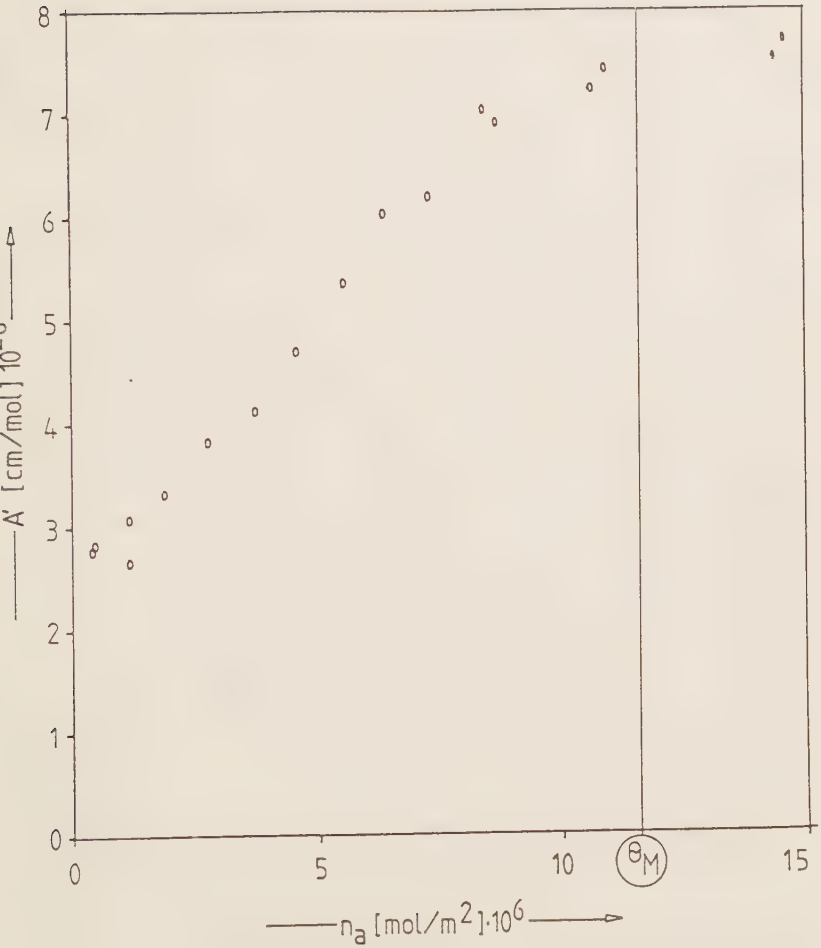


Abbildung 37 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ ($cm/\mu mol_{OD}$) der OD- Gruppen des γ-Al_2O_3 von der Belegung n_a ($\mu mol_{D_2O}/m^2$)

Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}

$\Theta_M \hat{=}$ Monoschichtbelegung von 11,6 $\mu mol_{D_2O}/m^2$

Auswertung der Spektren gemäß Abb. 34

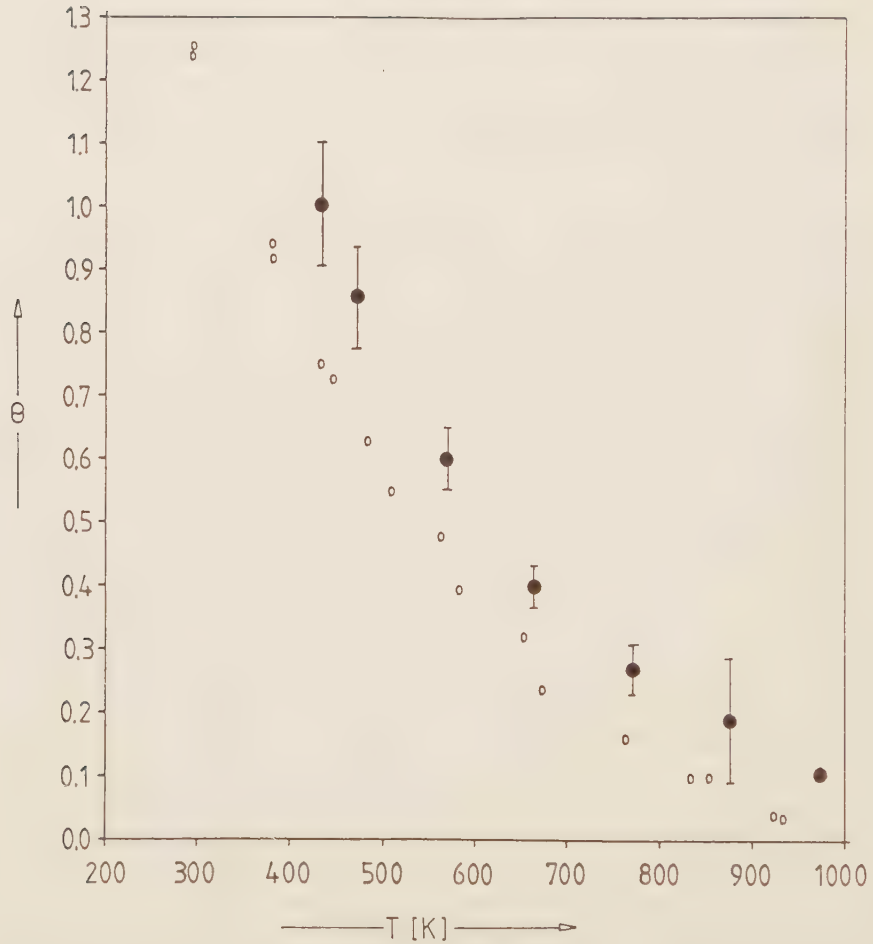


Abbildung 38 : Abhängigkeit der OD- Gruppenbelegung Θ des γ-Al_2O_3 von der Dehydratisierungstemperatur T

Θ = 1 für 11,6 $\mu mol_{D_2O}/m^2$

Symbol O : diese Arbeit

Symbol ● : gemittelte Daten aus / 21, 22, 70 - 75 /
vertikale Markierung ≙ rel. Fehler

bol O). Der Vergleich mit den Daten aus der Literatur / 21, 22, 70 - 75 / (Symbol ●) zeigt, daß die hier bestimmten Belegungen, ebenso wie in Kap. 4.1.5.1 für den OH- Bereich gemessen, unter den Literaturangaben liegen, aber den gleichen annähernd exponentiellen Abfall mit der Dehydratisierungstemperatur zeigen.

Aufgrund der Unsicherheiten, die sich aus den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ergeben, wenn die Belegung einer γ-Al_2O_3 - Probe nur aus der Dehydratisierungstemperatur abgeschätzt wird, ist es bei IR - spektroskopischen Untersuchungen besser, die in Abbildung 39 dargestellte Eichkurve zu benutzen. Sie gestattet die direkte Bestimmung der Belegung aus der normierten Extinktion A_n. So werden die Unsicherheiten, gegeben durch die Dehydratisierungszeit, Güte des Vakuums und eventuelle Readsorption von D_2O aus der Apparatur, ausgeglichen. Die normierte Extinktion zu Abb. 39 berechnet sich nach der Gleichung (23) Kap. 4.1.5.1, die integrale Extinktion $A_{int(OD)}$ ist jetzt in den Grenzen von 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1} zu bestimmen.

Der Vorteil der successiven Dehydratisierung gegenüber der Methode der successiven Assoziierung (Kap. 4.1.5) liegt darin, daß der zur Auswertung verfügbare Wellenzahlbereich nicht mehr durch die Absorptionen anderer Moleküle eingeschränkt ist. Weiterhin können auch Belegungen oberhalb einer vollständigen Monoschichtbelegung gemessen werden. Ein Nachteil ist darin zu sehen, daß , wie in Kap. 4.2.2 gezeigt ist, hydroxylierte Oxide nicht mit der gleichen Genauigkeit untersucht werden können, wie die deuteroxylierten Oxide.

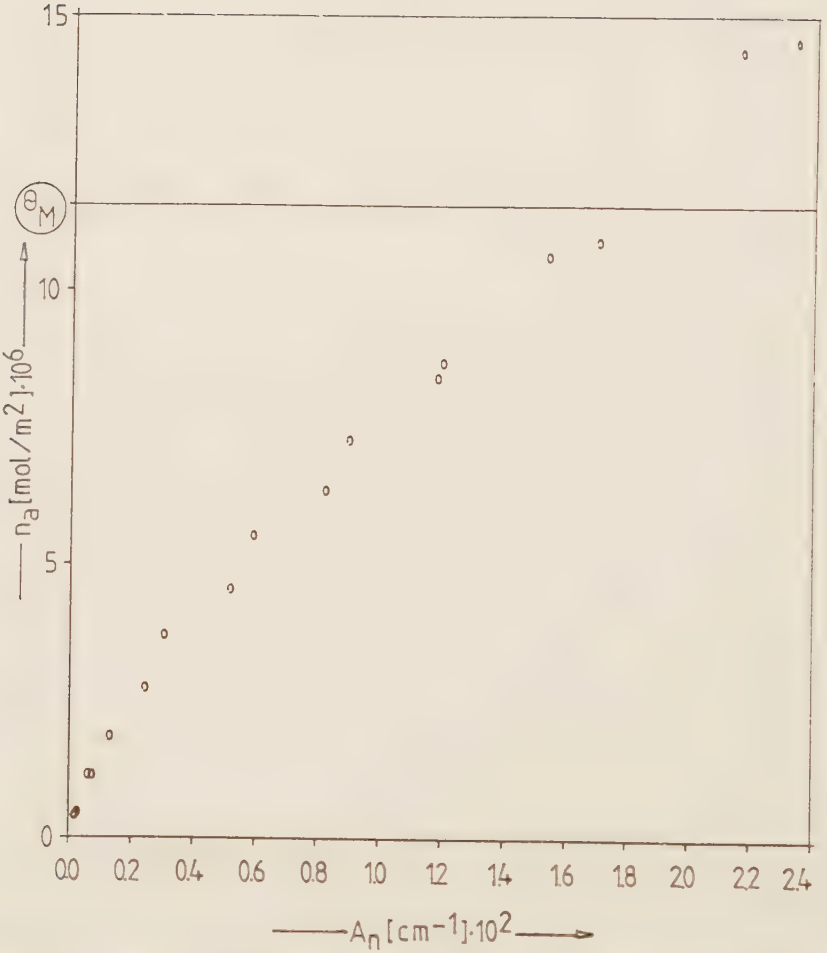


Abbildung 39 : Zusammenhang zwischen OD- Gruppenbelegung n_a (in $\mu mol_{D_2O}/m^2$) des γ-Al_2O_3 und der normierten Extinktion A_n

Θ_M ≙ Monoschichtbelegung von 11,6 $\mu mol_{D_2O}/m^2$
Erläuterungen siehe Text

4.2 Integrale Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von Siliciumdioxid

SiO_2 zeigt je nach Herstellungsweise, Alterung und Vorbehandlung ein komplexes Rehydratisierungsverhalten. So ist die zyklische De- und Rehydratisierung nur in engen Temperaturintervallen reversibel und nur schlecht reproduzierbar / 78 - 82 /. Aus diesem Grunde können die integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen des SiO_2 nur mit der Methode der successiven Dehydratisierung bestimmt werden.

4.2.1 Messungen an deuteroxyliertem SiO_2

Wie bei den analogen Messungen an γ-Al_2O_3 (Kap. 4.1.6) wurde das SiO_2 zunächst bei Raumtemperatur vollständig mit D_2O deuteroxyliert und anschließend schrittweise dehydratisiert. Eine Temperaturabhängigkeit der Spektren war nicht festzustellen (s. Kap. 4.1.6). Spektren gleicher Belegung, bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, zeigten bei der Auswertung im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche integrale Extinktionen.

Abbildung 40 zeigt die Spektren des deuteroxylierten SiO_2 in Abhängigkeit von der Dehydratisierungstemperatur (Referenz leere Küvette). Spektrum Nr.1 ist bei Raumtemperatur nach der Deuteroxylierung mit D_2O gemessen. Hier erkennt man neben der scharfen Absorptionsbande der isolierten OD- Gruppen / 83 / bei 2760 cm^{-1} auch die breite, unstrukturierte Bande der assoziierten OD- Gruppen / 84, 85 / im Bereich von 2711 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}. Bis zu einer Temperatur von 463 K ist keine wesentliche Änderung

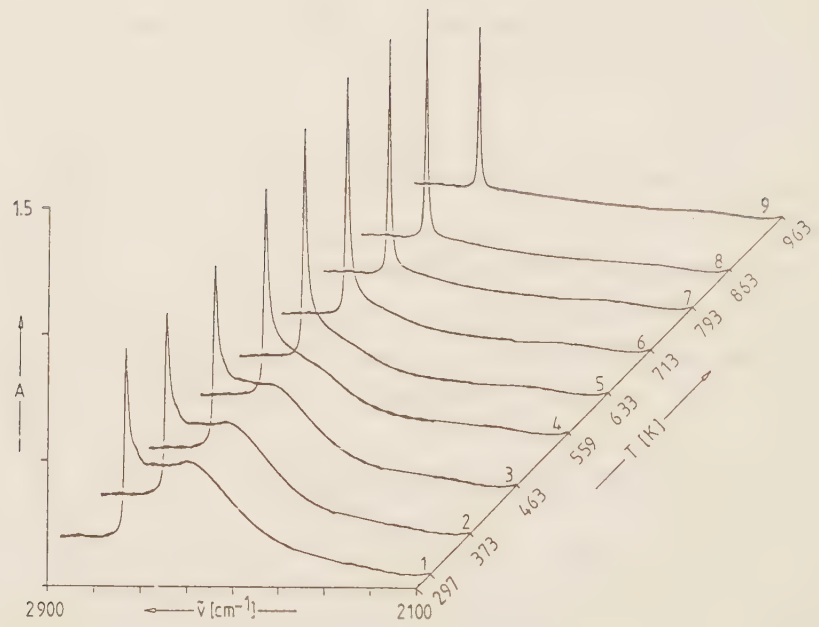


Abbildung 40 : Successive Dehydratisierung von SiO_2

Referenzspektrum : leere Küvette

Auflösung : 1 cm^{-1}

in den Spektren zu erkennen, lediglich die Absorptionen der assoziierten OD- Gruppen nehmen geringfügig ab. Bis 863 K sind alle assoziierten OD- Gruppen desorbiert oder in isolierte OD-Gruppen überführt worden, die Intensität der hochfrequenten Bande bei 2760 cm^{-1} hat zugenommen / 86 /. In Spektrum Nr. 9 ist nur noch die Absorptionsbande der isolierten OD- Gruppen zu erkennen, im Vergleich zu Spektrum Nr. 8 ist die Intensität dieser Bande geringer / 87 /. Der Desorptionsprozeß setzt auf SiO_2 also im Vergleich zu Al_2O_3 erst ab 470 K ein, wobei unter Ausbildung von isolierten OD- Gruppen zunächst assoziierte OD-

Gruppen desorbieren / 88 /. Die Desorption der isolierten OD-Gruppen ist hier erst ab 960 K zu beobachten.

Deutlicher wird der Desorptionsprozeß bei Betrachtung der Differenzspektren, die in Abbildung 41 dargestellt sind. Die Bezeichnung 3-2 z.B. bedeutet, daß hier das Spektrum Nr. 3 der Abb. 40 mit Spektrum Nr. 2 der Abb. 40 als Untergrundspektrum dargestellt ist. Aus diesen Differenzspektren, die zwischen zwei Dehydratisierungsschritten erhalten werden, ergibt sich der folgende Verlauf der Dehydratisierung des SiO_2 :

a) Die Differenzspektren 2-1 und 3-2 zeigen, daß zu Beginn auch isolierte, offenbar schwach gebundene OD- Gruppen desorbiert werden. Der Anteil an assoziierten OD- Gruppen ist noch vergleichsweise gering. Das Absorptionsminimum der desorbierten assoziierten OD- Gruppen verschiebt sich mit der Temperaturerhöhung zu kleineren Wellenzahlen.

b) In den Spektren 4-3 bis 7-6 nimmt die Intensität der hochfrequenten Bande bei 2760 cm^{-1} unter geringfügiger Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenzahlen hin zu. Der Anteil der assoziierten OD- Gruppen ist in Spektrum 4-3 am größten und nimmt dann kontinuierlich ab, während sich das Absorptionsminimum der desorbierten assoziierten OD- Gruppen weiter zu kleineren Wellenzahlen hin verschiebt.

c) In den Spektren 8-7 und 9-8 schließlich ist auch die Desorption der isolierten OD- Gruppen zu erkennen, wobei in Spektrum 8-7 noch ein Anteil an assoziierten OD- Gruppen vorhanden ist.

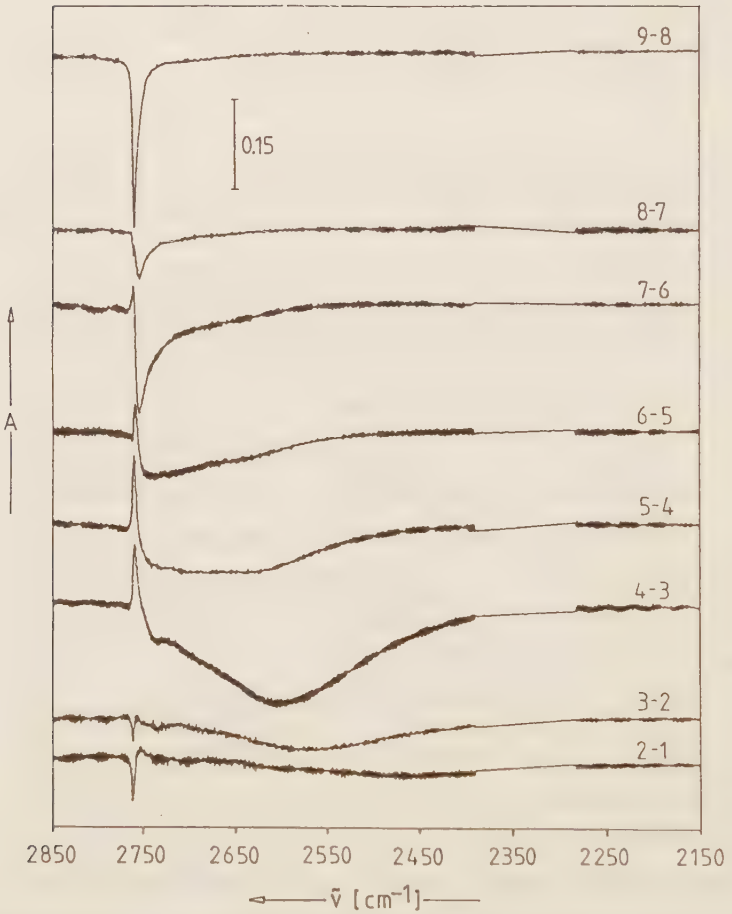


Abbildung 41 : Successive Dehydratisierung von SiO_2

Differenzspektren zu Abb.40
Auflösung : 1 cm^{-1}
Erläuterungen siehe Text

Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zum Al_2O_3 bis 463 K nur eine geringfügige Desorption von D_2O erfolgt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für SiO_2 / 89, 90 /.

Abbildung 42 zeigt die integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ (2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}), die aus den Extinktionen der Differenzspektren, wie sie in Abb. 41 dargestellt sind, und der jeweils desorbierten D_2O- Menge berechnet sind, in Abhängigkeit vom Dehydratisierungsintervall. Die vertikalen Markierungen kennzeichnen den relativen Fehler des Mittelwerts, der aus den verschiedenen Messungen erhalten wurde. Zum Vergleich sind ebenfalls die Werte für flüssiges und gasförmiges D_2O eingetragen.

Der integrale Extinktionskoeffizient der desorbierten OD- Gruppen steigt zunächst bis 500 K an. Offensichtlich wirkt sich hier die Desorption der schwach gebundenen isolierten OD- Gruppen (Spektren 2-1 und 3-2 der Abb. 41),die einen kleinen Extinktionskoeffizienten haben, aus. Bei 500 K (Spektrum 4-3, Abb. 41) desorbieren hauptsächlich assoziierte OD- Gruppen und der Extinktionskoeffizient wird mit dem Wert für flüssiges D_2O vergleichbar. Mit zunehmender Dehydratisierungstemperatur bis etwa 800 K nimmt der Anteil der assoziierten OD- Gruppen dann kontinuierlich ab, während gleichzeitig die Intensität der hochfrequenten Bande bei 2760 cm^{-1} zunimmt. Folglich wird auch der Extinktionskoeffizient der desorbierten OD- Gruppen immer kleiner, bis schließlich bei ca. 930 K der Extinktionskoeffizient der isolierten OD- Gruppen gemessen wird, da hier im Differenzspektrum (Nr. 9-8, Abb. 41) kein Anteil an assoziierten OD- Gruppen mehr zu erkennen ist. Der Extinktionskoeffizient für die isolierten OD- Gruppen ist $A'_{(OD)}$ = 2,5 $cm/\mu mol_{OD}$ und entspricht fast dem für γ-Al_2O_3 zu 2,7 $cm/\mu mol_{OD}$ bestimmten Wert.

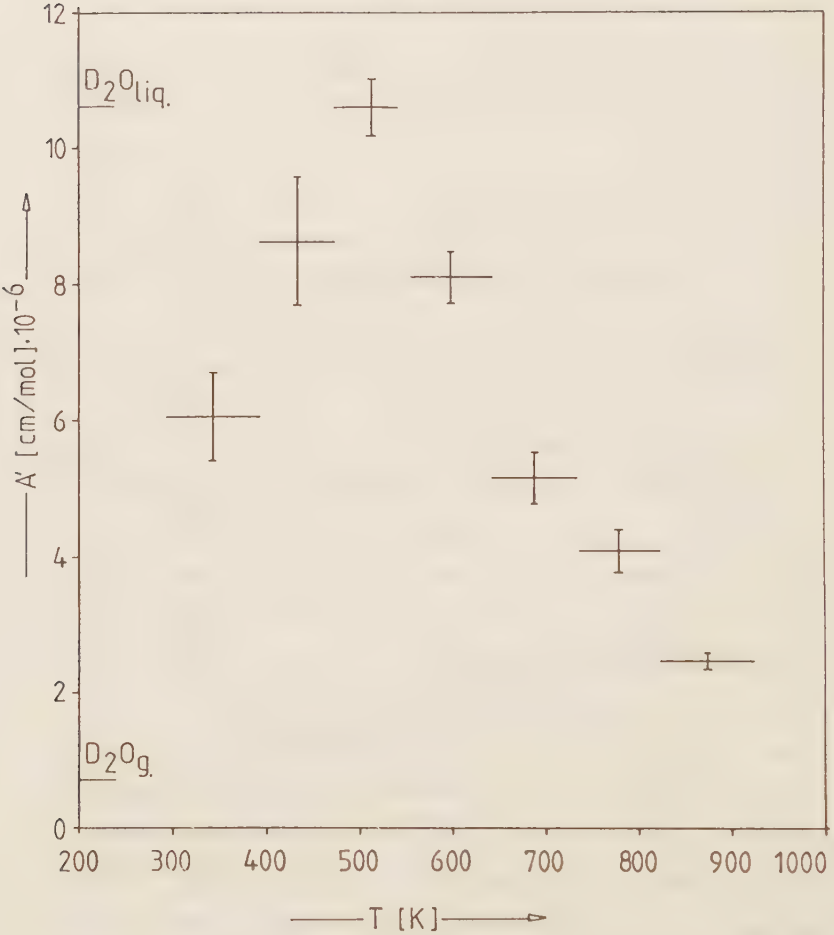


Abbildung 42 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ ($cm/\mu mol_{OD}$) der desorbierten OD- Gruppenspecies des SiO_2 vom Dehydratisierungsintervall

Auswertung der Differenzspektren nach Abb. 41
Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}

Analog zu den Messungen an γ-Al_2O_3 (Kap. 4.1.6) läßt sich aus diesen Daten wiederum die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten von der OD- Gruppenbelegung angeben (berechnet aus den integralen Extinktionen der Spektren nach Abb.40 und den desorbierten D_2O- Mengen). Entsprechend der Abnahme des Quotienten aus der Konzentration der assoziierten und den isolierten OD- Gruppen ist in Abbildung 43 auch die Abnahme des Extinktionskoeffizienten mit der Belegung zu erkennen. Bei großen und bei kleinen Belegungen wird ein annähernd konstanter Extinktionskoeffizient gemessen, da sich in diesem Bereich das Verhältnis von assoziierten zu isolierten OD- Gruppen nur wenig ändert.

Integrale Extinktionskoeffizienten der Oberflächendeuteroxylgruppen des SiO_2 sind in der Literatur nicht bekannt. Ein Vergleich zu Angaben in der Literatur ist möglich, wenn die aus den hier gemessenen Extinktionskoeffizienten berechnete OD-Gruppenbelegung in Abhängigkeit von der betreffenden Dehydratisierungstemperatur, wie in Abbildung 44 gezeigt, aufgetragen wird. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit gemessenen Belegungen (Symbol O) mit den Angaben aus der Literatur / 19, 20, 89, 91, 92 / (Symbol ■). Die geringe Abweichung zu kleineren Belegungen bei dieser Arbeit ist wohl auf unterschiedliche experimentelle Bedingungen (Güte des Vakuums, Dehydratisierungszeit, Readsorptionseffekte) zurückzuführen.

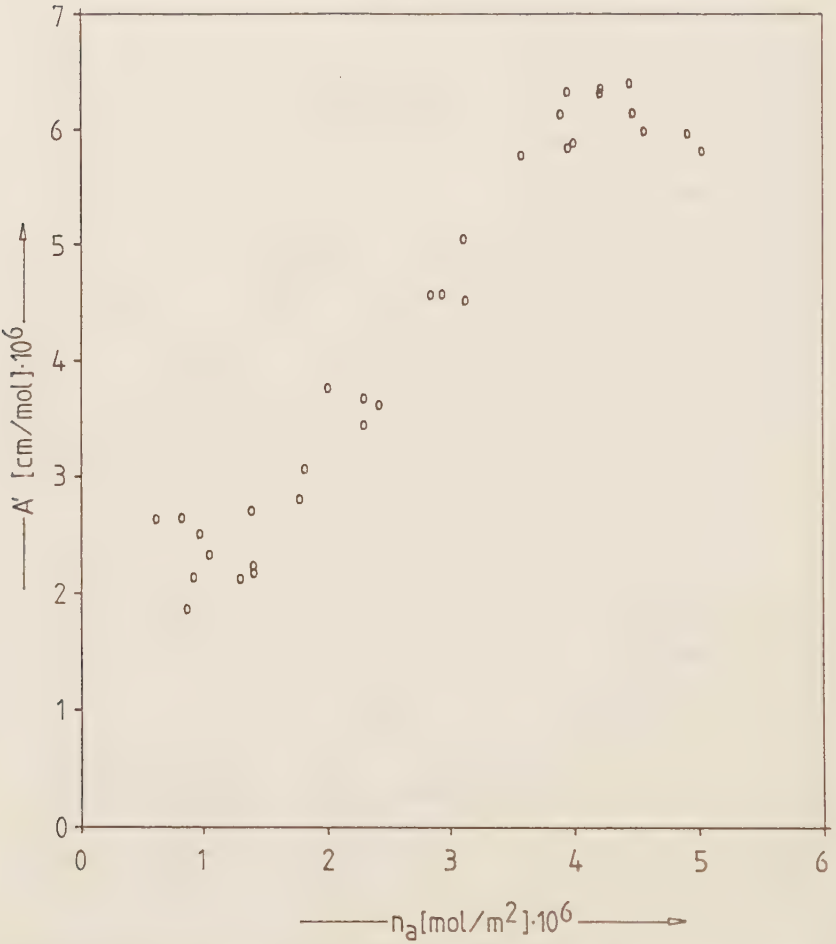


Abbildung 43 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OD)}$ ($cm/\mu mol_{OD}$) der OD- Gruppen des SiO_2 von der Belegung n_a ($\mu mol_{D_2O}/m^2$)
Int. Grenzen : 2870 cm^{-1} bis 1925 cm^{-1}
Auswertung der Spektren nach Abb. 40

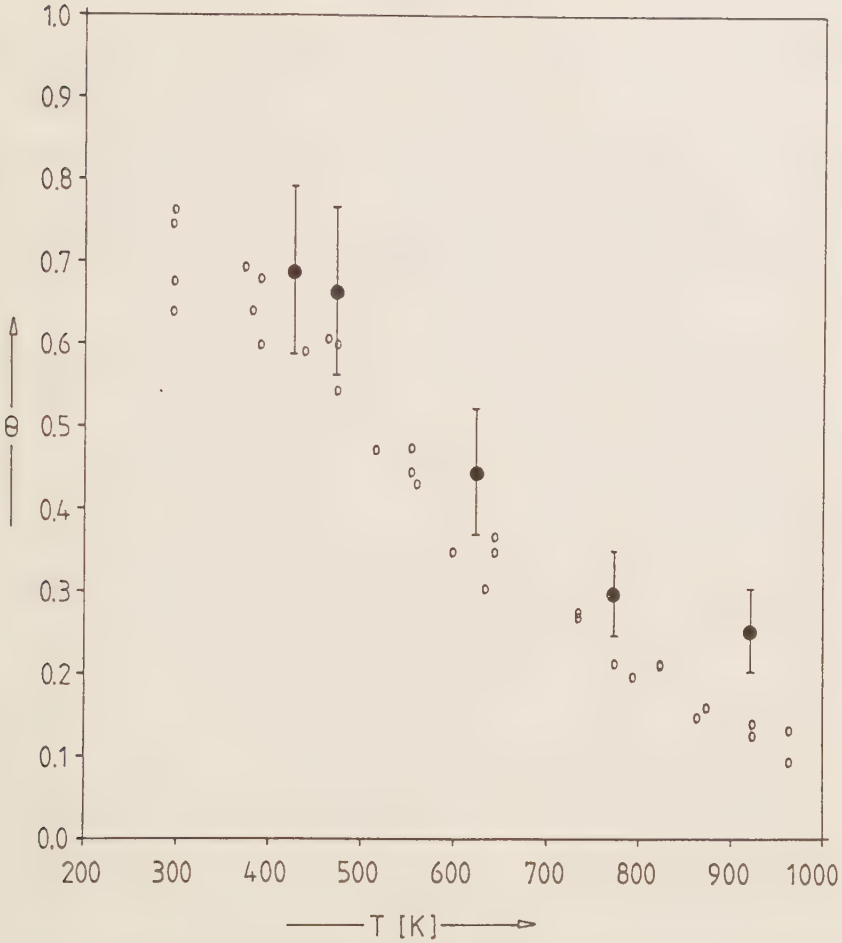


Abbildung 44 : Abhängigkeit der OD- Gruppenbelegung Θ des SiO_2 von der Dehydratisierungstemperatur T

Θ = 1 für 6,6 $\mu mol_{D_2O}/m^2$

Symbol O : diese Arbeit

Symbol ▮ : gemittelte Daten aus / 19, 20, 89, 91, 92 /

vertikale Markierung ≙ rel. Fehler

Der in Abbildung 45 dargestellte Zusammenhang zwischen der OD-Gruppenbelegung n_a und der normierten Extinktion A_n (Berechnung nach Gl. (23), Kap. 4.1.5.1) ermöglicht eine direkte Bestimmung der Belegung einer SiO_2 - Probe aus dem IR- Spektrum, sofern die Belegung durch Dehydratisieren eingestellt wird.

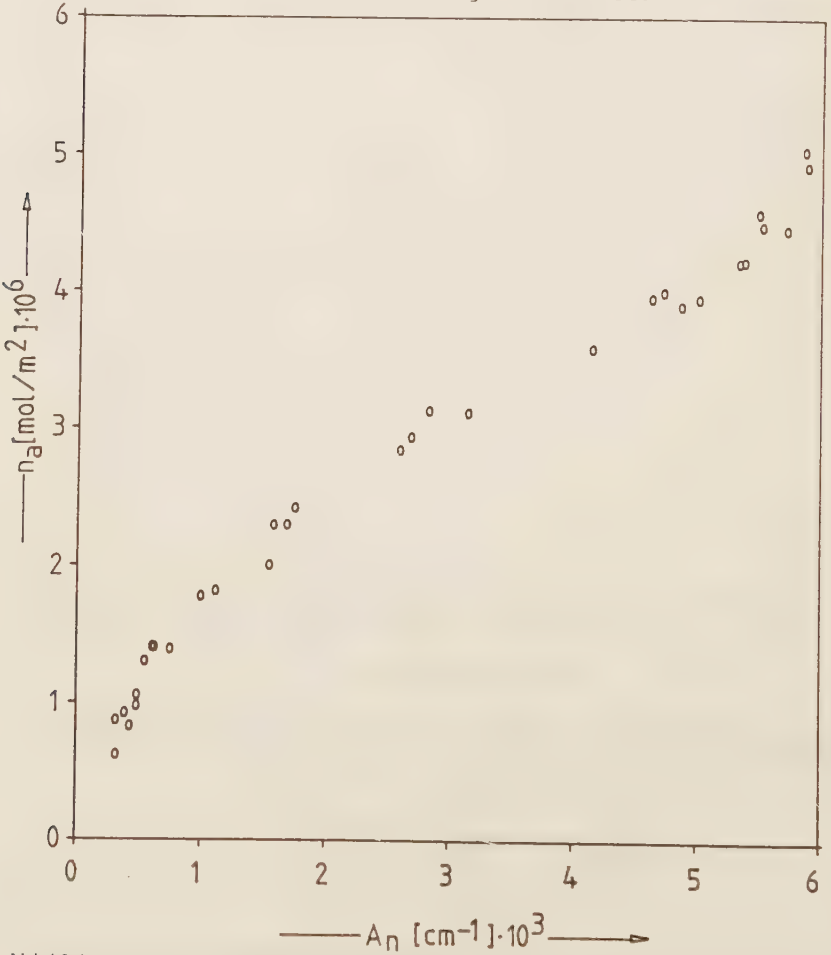


Abbildung 45 : Zusammenhang zwischen normierter Extinktion A_n und der OD- Gruppenbelegung n_a ($\mu mol_{D_2O}/m^2$) des SiO_2

4.2.2 Messungen an hydroxyliertem SiO_2

Bei der successiven Dehydratisierung hydroxylierter Oxide kann die desorbierte Menge H_2O nur sehr ungenau aus den Gasspektren des Wasserdampfes bestimmt werden, da die Spektren immer durch die Überlagerung mit den Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes verfälscht sind. Zur Umgehung dieses Problems wurde vor Dehydratisierungsbeginn eine bekannte Menge D_2O in der Gasküvette vorgelegt. Während der Messung bildet sich dann HDO aus dem vorgelegten D_2O und dem desorbierten H_2O :

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2\ HDO \quad ; \quad K = 3{,}75 \qquad (9)$$

Die ν_1 Bande des HDO ist nicht mehr von den Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfes überlagert und kann zur quantitativen Auswertung verwendet werden. Die hierzu notwendigen Eichmessungen sind in Kap. 3.5.2.2 beschrieben.

Im Gegensatz zu den Messungen an deuteroxyliertem SiO_2 treten im OH- Valenzschwingungsbereich noch zusätzlich die Absorptionen der intraskeletalen OH- Gruppen des SiO_2 auf / 20, 93, 94 /. Der Anteil an diesen intraskeletalen OH- Gruppen variiert mit der Herstellung des jeweiligen SiO_2 und wurde z.B. in / 95 / für ein Aerosil mit 165 m^2/g spezifischer Oberfläche zu ca. 10 % der insgesamt vorhandenen OH- Gruppen bestimmt. Ebenso wie die Oberflächenhydroxylgruppen desorbieren auch die intraskeletalen OH- Gruppen bei höheren Temperaturen, wobei sich ebenfalls ihr Extinktionskoeffizient mit dem Assoziationsgrad ändert. Die Ergebnisse, die nach der Methode der successiven Dehydratisierung des SiO_2 für den OH- Bereich erhalten werden, sind also

nur bedingt mit denen für den OD- Bereich vergleichbar.

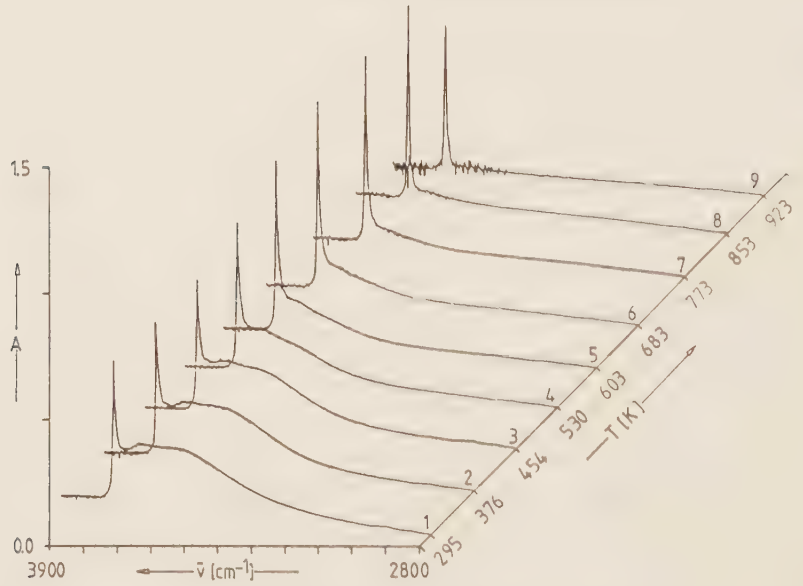


Abbildung 46 : Successive Dehydratisierung von SiO_2

Referenzspektrum : leere Küvette
Auflösung : 1 cm^{-1}

Abbildung 46 zeigt die Spektren in Abhängigkeit von der Dehydratisierungstemperatur, die während der successiven Dehydratisierung einer hydroxylierten Probe gemessen wurden. Die Spektren zeigen die gleichen Merkmale, wie sie auch für den OD- Bereich gefunden wurden :

Der Hauptanteil an OH- Gruppen wird erst ab ca. 450 K desorbiert, bis 850 K nimmt die Intensität der hochfrequenten Bande bei 3745 cm^{-1} zu, während die Konzentration an assoziierten OH- Gruppen kontinuierlich abnimmt. Bei 923 K ist auch die Intensitätsab-

nahme der hochfrequenten Bande bei 3745 cm^{-1} zu erkennen.

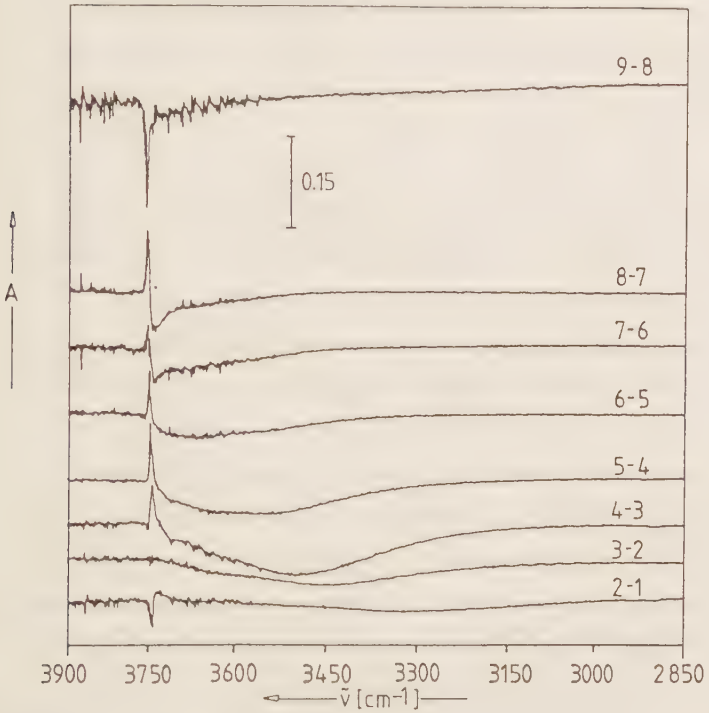


Abbildung 47 : Successive Dehydratisierung von SiO_2

Differenzspektren zu Abb. 46
Auflösung : 1 cm^{-1}
Erläuterungen siehe Text

Auch die Differenzspektren (Abbildung 47), die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Dehydratisierungsschritten erhalten werden, zeigen die gleichen Charakteristika, die auch im OD- Bereich beobachtet wurden. In den ersten beiden Dehydratisierungsschritten desorbieren neben einem vergleichsweise geringem Anteil an assoziierten OH- Gruppen die schwach gebundenen isolierten OH-

Gruppen. Das Absorptionsminimum der assoziierten OH- Gruppen verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Wellenzahlen, während die Intensität der hochfrequenten Bande bei 3745 cm^{-1} bis 850 K zunimmt. Im letzten Schritt werden nur noch isolierte OH- Gruppen desorbiert.

Die Auftragung der integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)}$, berechnet aus den integralen Extinktionen (3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}) der Differenzspektren nach Abb. 47 und der desorbierten Menge an H_2O, in Abhängigkeit vom Dehydratisierungsintervall zeigt die Abbildung 48. Es ergibt sich der prinzipiell gleiche Verlauf der Extinktionskoeffizienten mit der Temperatur, wie an den deuteroxylierten Proben gemessen. Die Lage des Maximums ist hier aufgrund der größeren Fehler, die bei der Konzentrationsbestimmung des desorbierten Wassers (s. Kap. 3.5.2.2) auftreten, unsicher. Dennoch wird deutlich, daß die bei niedrigen Temperaturen desorbierten schwach gebundenen isolierten OH- Gruppen einen kleineren Extinktionskoeffizienten haben, als die stark assoziierten OH- Gruppen, die hauptsächlich bei ca. 500 K desorbiert werden.

Kiselev et al. / 95 / haben für ein Aerosil die integralen Extinktionskoeffizienten für stark assoziierte und isolierte OH-Gruppen bestimmt. Sie finden im Temperaturintervall von 473 K bis 723 K einen Wert von $A'_{(OH)} = 19{,}0\ cm/\mu mol_{OH}$ für die assoziierten OH- Gruppen, der im Rahmen der Meßgenauigkeiten gut mit dem in dieser Arbeit zu $A'_{(OH)} = 22\ cm/\mu mol_{OH}$ bestimmten Wert übereinstimmt. Der integrale Extinktionskoeffizient der iso -

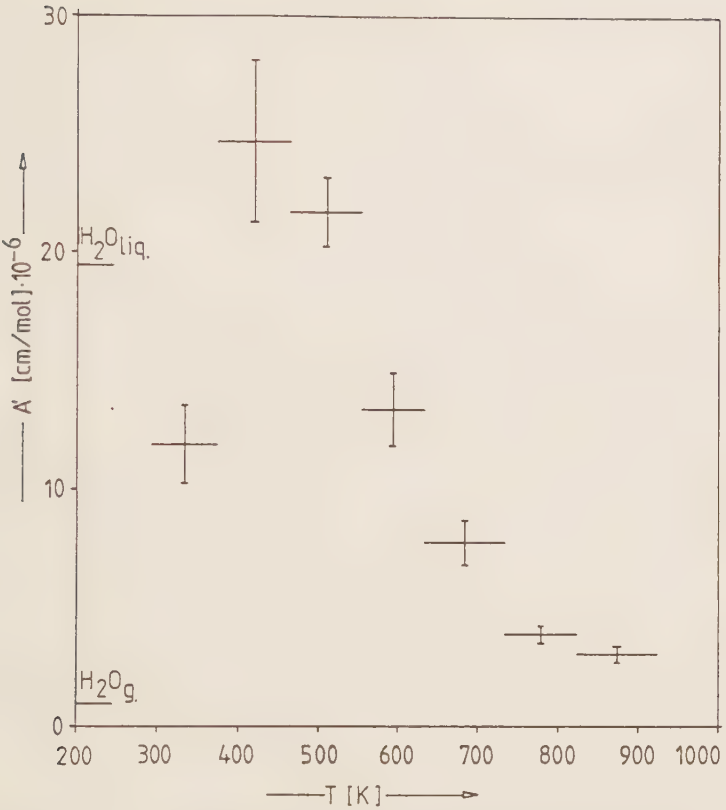


Abbildung 48 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)}$ ($cm/\mu mol_{OH}$) der desorbierten OH- Gruppenspecies des SiO_2 vom Dehydratisierungsintervall

Auswertung der Differenzspektren nach Abb. 47
Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}
vertikale Markierung ≙ rel. Fehler des aus verschiedenen Messungen gebildeten Mittelwerts

lierten OH- Gruppen wird von Kiselev zu $A'_{(OH)} = 4,3$ $cm/\mu mol_{OH}$ angegeben, der in dieser Arbeit gemessene Wert ist $A'_{(OH)} = 3,4$ $cm/\mu mol_{OH}$. Zu den von Kiselev bestimmten Extinktionskoeffi-

zienten muß noch gesagt werden, daß die OH- Gruppenbelegung des Aerosils nicht, wie in dieser Arbeit direkt bestimmt, sondern aus der Abhängigkeit der OH- Gruppenbelegung von der Dehydratisierungstemperatur / 20 / abgeschätzt wurde.

Die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)}$, ermittelt aus den integralen Extinktionen der Spektren nach Abb. 46 (Referenz leere Küvette; Bestimmung analog zu Kap. 4.1.6, S. 110), zeigt die Abbildung 49. Hier ist wieder der Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit dem Assoziationsgrad der OH-Gruppen zu erkennen. Im Vergleich zu der entsprechenden Darstellung für den OD- Bereich (Abb. 43) ist erst ab einer Konzentration von 2,5 $\mu mol_{H_2O}/m^2$ die Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit der Belegung zu beobachten, während im OD- Bereich schon ab einer Belegung von ca. 1,5 $\mu mol_{D_2O}/m^2$ der Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit der Belegung beginnt.

Dieser Unterschied zwischen OH- und OD- Bereich ist in den entsprechenden Darstellungen für das γ-Al_2O_3 (Abb. 26 und Abb. 37) nicht festzustellen. Im Gegensatz zum γ-Al_2O_3 und zum OD- Bereich des SiO_2 wird im OH- Bereich des SiO_2 immer die Summe aus den Extinktionen der Oberflächenhydroxylgruppen und denen der intraskeletalen OH- Gruppen / 20, 93, 94 / gemessen. Die unterschiedliche Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Belegung für den OH- und OD- Bereich des SiO_2 ist dann zu verstehen, wenn der Assoziationsgrad der intraskeletalen OH- Gruppen bei Dehydratisierungstemperaturen oberhalb von ca. 700 K geringer ist, als der der Oberflächenhydroxylgruppen. Die integrale Ex-

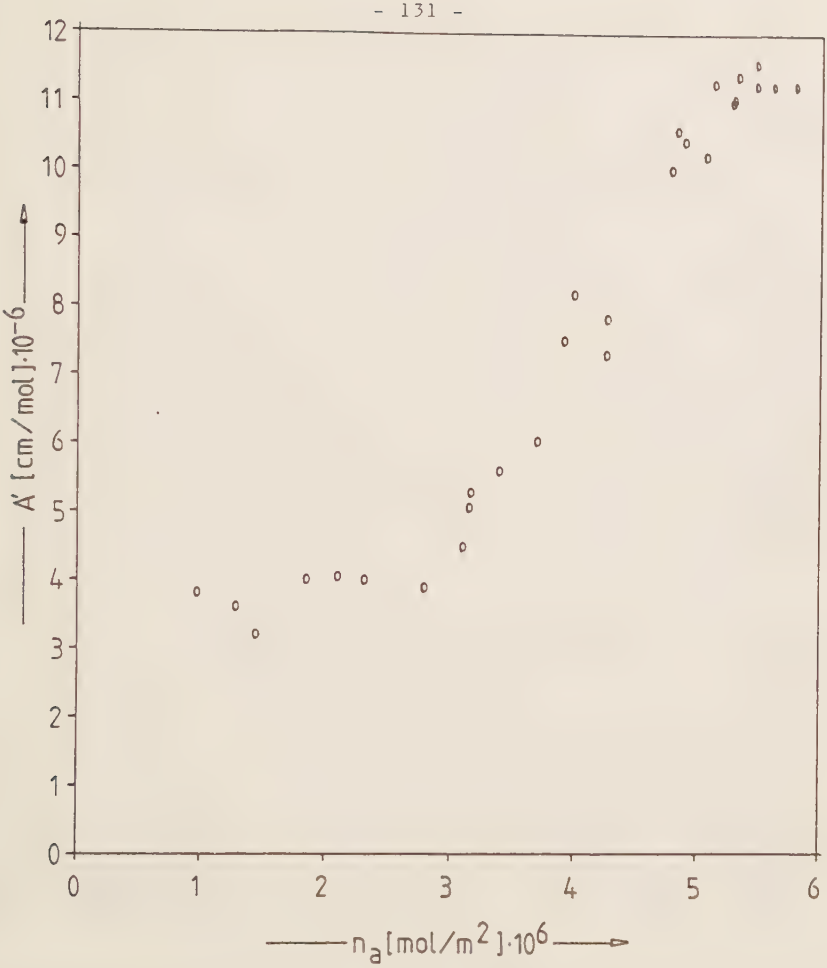


Abbildung 49 : Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten $A'_{(OH)}$ ($cm/\mu mol_{OH}$) der OH- Gruppen des SiO_2 von der Belegung n_a ($\mu mol_{H_2O}/m^2$)

Int. Grenzen : 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}

Auswertung der Spektren nach Abb. 46

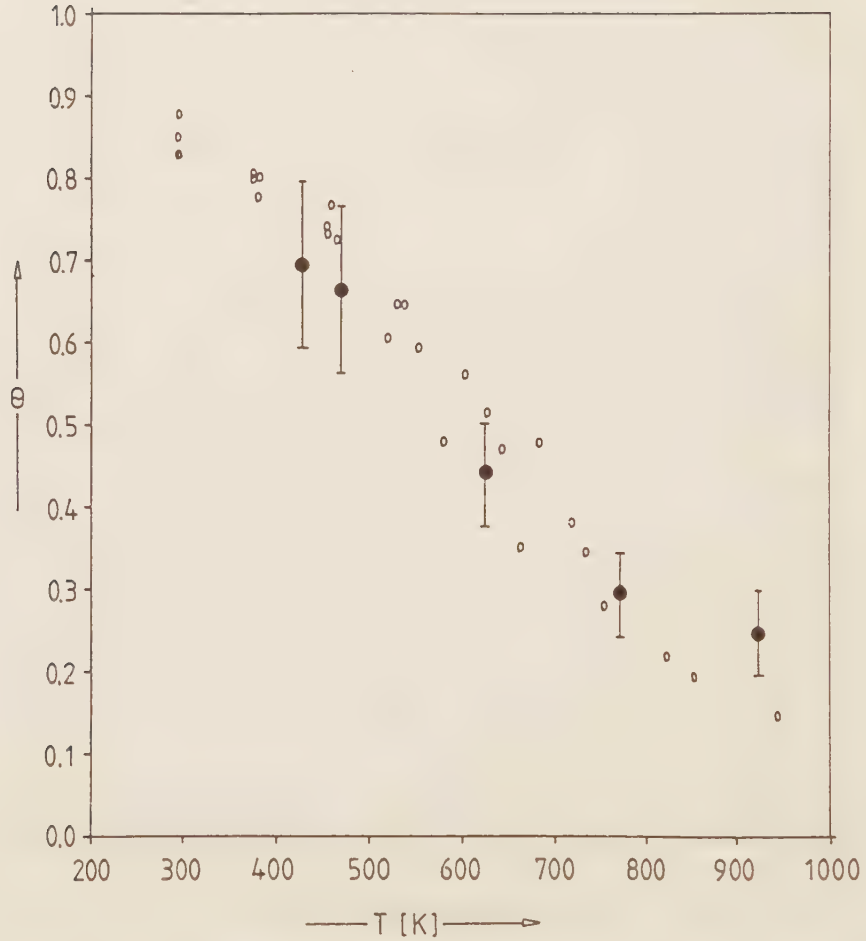


Abbildung 50 : Abhängigkeit der OH- Gruppenbelegung Θ des SiO_2 von der Dehydratisierungstemperatur T

Θ = 1 für 6,6 $\mu mol_{H_2O}/m^2$

Symbol O : diese Arbeit

Symbol ■ : gemittelte Daten aus / 19, 20, 89, 91, 92 /

vertikale Markierung ≙ rel. Fehler

tinktion, die dann im OH- Bereich gemessen wird, beinhaltet einen größeren Anteil an isolierten OH- Gruppen, die eine Abweichung zu kleineren Extinktionskoeffizienten verursachen.

Der Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Abhängigkeit der Belegungen von der Dehydratisierungstemperatur mit den Ergebnissen anderer Autoren / 19, 20, 89, 91, 92 / ist in Abbildung 50 gegeben. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt, daß mit der hier angewandten Methode zuverlässige Daten erhalten werden, obwohl die Konzentrationsbestimmung der desorbierten Wassermenge hier mit größeren Fehlern behaftet ist als bei den entsprechenden Bestimmungen an deuteroxylierten Oxiden.

Schließlich sei in Abbildung 51 noch der Zusammenhang zwischen OH- Gruppenbelegung und normierter Extinktion A_n (Berechnung nach Gl. (23), Kap. 4.1.5.1) gegeben, der wieder die direkte Bestimmung der Belegung einer SiO_2 - Probe aus dem IR- Spektrum gestattet, sofern die Belegung durch Dehydratisieren eingestellt wird. Die Integration des OH- Bereiches erfolgt in den Grenzen von 3853 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}.

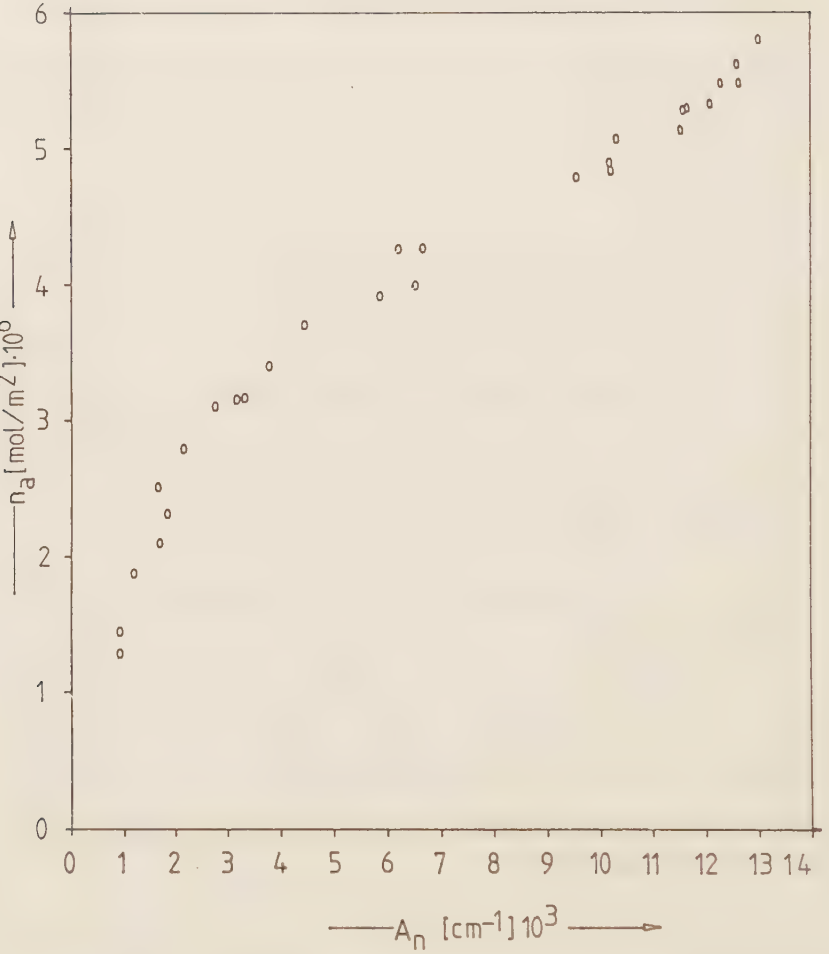


Abbildung 51 : Zusammenhang zwischen normierter Extinktion A_n und der OH- Gruppenbelegung n_a ($\mu mol_{H_2O}/m^2$) des SiO_2

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von Oxiden bestimmt. Durch Konstruktion einer Vakuumapparatur wurden zunächst die apparativen Voraussetzungen geschaffen, um sowohl die Wasseradsorption als auch die Wasserdesorption quantitativ IR- spektroskopisch zu erfassen.

Am Beispiel der technisch wichtigen Katalysatorträger Aluminiumoxid und Siliciumdioxid werden drei Verfahren zur Bestimmung der integralen Extinktionskoeffizienten vorgestellt.

1) Successive Rehydratisierung

   Mit dieser Methode werden die integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen bestimmt, die während der Rehydratisierung neu gebildet werden. Abhängig von der Adsorptionstemperatur können sowohl die Extinktionskoeffizienten assoziierter als auch isolierter OH- Gruppen gemessen werden. Das Verfahren eignet sich besser zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten assoziierter OH- Gruppen, da zur Erzeugung isolierter OH- Gruppen hohe Meßtemperaturen erforderlich sind, bei denen die Messungen ungenauer werden.

   Auf γ-Al_2O_3 und α-Al_2O_3 wurden bei gleichen Meßbedingungen unterschiedliche Extinktionskoeffizienten gemessen. Über die quantitative Auswertung der Deformationsbande des koordinativ adsorbierten Wassers konnte gezeigt werden, daß der koor-

dinative Rehydratisierungsmechanismus auf α-Al_2O_3 im Vergleich zum γ-Al_2O_3 begünstigt ist, daher wird auf α-Al_2O_3 ein größerer integraler Extinktionskoeffizient der assoziierten Oberflächenhydroxylgruppen bestimmt.

2) Successive Assoziierung der OH- Gruppen mit D_2O

Mit dieser Methode wird der Extinktionskoeffizient der OH-Gruppen bestimmt, die bei einer bestimmten Ausheiztemperatur auf der Oxidoberfläche ausgebildet werden. Mit der Dehydratisierungstemperatur ändert sich die OH- Gruppenbelegung des Oxids und damit auch der Assoziationsgrad der OH- Gruppen. Durch Variieren der Dehydratisierungstemperatur wurde sowohl für γ-Al_2O_3 als auch für α-Al_2O_3 die Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen von der Belegung (Assoziationsgrad) bestimmt. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich eine Eichkurve, die es gestattet, die OH- Gruppenbelegung von γ-Al_2O_3 und α-Al_2O_3, sofern durch Dehydratisieren erhalten, direkt aus dem IR- Spektrum zu bestimmen.

Ein Nachteil der Methode ist darin zu sehen, daß der Extinktionskoeffizient der vollständig assoziierten OH- Gruppen bekannt sein muß. Weiterhin steht nur ein Teil des OH- Bereiches zur Auswertung zur Verfügung, da sich die Absorptionen der OH- Gruppen teilweise mit denen des während der Messung adsorbierten D_2O überlagern. Aus dem gleichen Grund können keine deuteroxylierten Oxide untersucht werden.

3) Successive Wasserdesorption

Diese Methode liefert ebenfalls die integralen Extinktionskoeffizienten der Oberflächenhydroxylgruppen, die bei einer bestimmten Dehydratisierungstemperatur auf der Oxidoberfläche ausgebildet werden. Der Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit, auch Extinktionskoeffizienten von Hydroxylgruppen schlecht rehydratisierbarer Oxide, wie SiO_2, zu bestimmen. Weiterhin ist der Absorptionsbereich der OH- oder OD- Gruppen nicht durch die Absorptionen andersisotopmarkierter Hydroxylgruppen überlagert. Die Methode eignet sich besser zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der OD- Gruppen, da bei Messungen an hydroxylierten Oxiden die IR- spektroskopische Konzentrationsbestimmung des desorbierten H_2O im Vergleich zu der des D_2O ungenauer ist.

Für deuteroxyliertes γ-Al_2O_3 und SiO_2 und für hydroxyliertes SiO_2 wurde die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Belegung bestimmt. Aus dieser Abhängigkeit werden Eichkurven erstellt, die die Bestimmung der Hydroxylgruppenbelegung, sofern durch Dehydratisieren erhalten, aus dem IR-Spektrum des betreffenden Oxids gestatten.

Für γ-Al_2O_3 konnte aus den nach Methode 1) und 2) erhaltenen Ergebnissen eine empirische Gleichung ermittelt werden, die es ermöglicht, die OH- Gruppenbelegung einer beliebig vorbehandelten γ-Al_2O_3 - Probe aus dem IR- Spektrum zu bestimmen.

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

A : Extinktion (engl. Absorbance)

A_{int} : integrale Extinktion

A' : integraler Extinktionskoeffizient

A_n : normierte integrale Extinktion

$$A_n = A_{int} \cdot F_p \; / \; m_p \cdot F_s$$

F_p : geometrische Oberfläche des Preßlings

F_s : Spezifische Oberfläche

m_p : Masse des Preßlings

n_a : Oberflächenhydroxylgruppenbelegung ($mol/m^2_{F_s}$)

t : Zeit

T : Temperatur

T_A : Ausheiztemperatur

T_M : Meßtemperatur

[illegible]

[illegible]

[illegible]

/ 16 / E.Baumgarten, E.Denecke
J.Catal. 95, 296 (1985)

/ 17 / E.Baumgarten, E.Denecke
J.Catal. 100, 377 (1986)

/ 18 / G.C.Bond
in Spillover of Adsorbed Species 1 (1983)
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1983)

/ 19 / W.K.Lowen, E.C.Broge
J.Phys.Chem. 65, 16 (1961)

/ 20 / A.V.Kiselev
Trans.Faraday Soc. 60, 2254 (1964)

/ 21 / B.A.Hendriksen, D.R.Pearce, R.Rudham
J.Catal. 24, 82 (1972)

/ 22 / J.B.Peri
J.Phys.Chem. 69, 211 (1965)

/ 23 / A.V.Kiselev
Kolloidnyi Zhurnal 41, 227 (1979)

/ 24 / E.Borello, A.Zecchina, C.Morterra
J.Phys.Chem. 71, 2938 (1967)

/ 25 / L.H.Little
Infrared Spectra of Adsorbed Species,
Academic Press, London,(1966)

/ 26 / A.V. Kiselev
IR - Spectra of Surface Compounds
Plenum Press N.Y.(1975)

/ 27 / E.U.Franck, K.Roth
Disc.Faraday Soc. 43, 108 (1967)

/ 28 / P.R.Griffiths
Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy
J.Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1975)

/ 29 / R.J.Bell
Introductory Fourier - Transform - Spectroscopy
Acad. Press N.Y. (1972)

/ 30 / P.Fellget
J.Phys.Radium 19, 187 (1958)

/ 31 / A.Girard, P.Jacquinot
Advanced Optical Techniques
Ed. A.C.S. van Hell, North Holland Publ. (1967)

/ 32 / J.B.Peri
J.Phys.Chem. 69, 220 (1965)

/ 33 / G.E.Forsythe
Monte Carlo Method
NBS, Applied Mathematics Series, Vol.12, Washington D.C (1951)

/ 34 / A.A.Tsyganenko, V.N.Filimonov
J.Molec.Struct. 19, 579 (1973)

/ 35 / E.Borello
Disc.Faraday Soc. 52, 149 (1971)

/ 36 / C.Morterra
J.Chem:Soc.Faraday Trans. I 72, 2722 (1976)

/ 37 / A.I.Trokhimets
J.Appl.Spec. 30, 625 (1979)

/ 38 / K.Wambach
Diplomarbeit Universität Düsseldorf(1984)

/ 39 / D.Hollenberg
Dissertation Universität Düsseldorf (1980)

/ 40 / E.Baumgarten, F.Weinstrauch
Spectrochim.Acta 34A, 1155 (1978)

/ 41 / G.Kortüm
Kolorimetrie, Photometrie, Spektrometrie
4.Aufl. Springer Verlag, Berlin (1962)

/ 42 / E.Baumgarten, C.Lentes-Wagner, R.Wagner
Fres.Z.Anal.Chem.

/ 43 / Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Tabellen
Springer Verlag, 6. Auflage, Berlin (1955)

/ 44 / W.C.Duer, G.L.Bertrand
J.Chem.Phys. 53, 3020 (1970)

/ 45 / J.R.Hulston
J.Chem.Phys. 50, 1483 (1969)

/ 46 / M.Wolfsberg
J.Chem.Phys. 50, 1484 (1969)

/ 47 / W.S.Benedict, N.Gailar, K.Plyler
J.Chem.Phys. 24, 1139 (1956)

/ 48 / U.Hoffmann, H.Hoffmann
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie, Weinheim (1971)

/ 49 / B. Fubini, G.Della-Gatta, G.Venturello
J.Colloid Interf.Sci. 64, 470 (1978)

/ 50 / B.Fubini, E.Gianello, G.Della-Gatta
J.de Chim.Phys. 75, 578 (1978)

/ 51 / G.Della-Gatta, B.Fubini, L.Stradella
J.Chem.Soc. Faraday Trans. 2 73, 1040 (1977)

/ 52 / E.Borello, G.Della-Gatta, B.Fubini, C.Morterra, G.Venturell
J.Catal. 35, 1 (1974)

/ 53 / J.B.Peri, R.B.Hannan
J.Phys.Chem. 64, 1526 (1960)

/ 54 / N.N.Kruglitskii,A.A.Chuiko
Ukrain.Khim.Zh. 41, 828 (1975)

/ 55 / H.R.Wyss, M.Falk
Can.J.Chem. 48, 607 (1970)

/ 56 / M.Falk, T.A.Ford
Can.J.Chem. 44, 1699 (1966)

/ 57 / E.Greinacher, W.Lüttke, R.Mecke
Z.Elektrochemie 59, 23 (1955)

58 / T.Motojima, S.I.Ikawa, M.Kimura
J.Quant.Spectr.Radiat.Transfer 25, 29 (1981)

/ 59 / J.E.Lowder
J.Quant.Spectr.Radiat.Transfer 11, 153 (1971)

/ 60 / G.Wilemski
J.Quant.Spectr.Radiat.Transfer

/ 61 / C.A.Swenson
Spectrochim.Acta 21, 987 (1965)

/ 62 / A.V.Iogansen, M.S.Rozenberg
Opt.Spektrosk. 44, 87 (1978)

/ 63 / B.L.Crawford, Jr.
J.Chem.Phys. 20, 977 (1952)

/ 64 / S.G.Gagarin, Y.A.Kolbanovskii, Y.V.Plekhanov
Kinet.Katal. 21, 663 (1981)

/ 65 / B.C.Lippens, J.H.de Boer
Acta Cryst. 17, 1312 (1964)

/ 66 / A.J.Leonhard, F. van Cauvelaert, J.S.Fripiat
J.Phys.Chem. 71, 295 (1967)

/ 67 / H.Tsubomura
J.Chem.Phys. 24, 927 (1956)

/ 68 / B.A.Zilles, W.Person
J.Chem.Phys. 79, 65 (1983)

/ 69 / J.L.White, A.N.Nelli, J.M.Andrè, J.J.Fripiat
Trans.Faraday Soc. 63, 461 (1967)

/ 70 / D.S.MacIver, H.H.Tobin, R.T.Barth
J.Catal. 2, 485 (1963)

/ 71 / T.Morimoto, K.Shiomi, H.Tanaka
Bull.Chem.Soc.Jap. 37, 392 (1964)

/ 72 / E.Whalley, E.R.Winter
J.Chem.Soc. 1175 (1950)

/ 73 / G.K.Boreskov, V.B.Dzisko, M.S.Borisova
Zh.Fiz.Khim. 27, 1176 (1953)

/ 74 / R.G.Haldeman, P.H.Emmett
J.Amer.Chem.Soc. 78, 2917 (1956)

/ 75 / S.G.Hindin, S.W.Weller
Advan.Catal.Relat.Subj. 9, 70 (1957)

/ 76 / W.H.Wade, N.Hackerman
J.Phys.Chem. 64, 1196 (1960)

/ 77 / P.P.Mardilovich, A.I.Trokhimets
J.Appl.Spectr. 35, 1029 (1981)

/ 78 / T.Morimoto, M.Nagao, J.Imai
Bull.Chem.Soc.Jpn. 44, 1282 (1971)

/ 79 / V.Bolis, B.Fubini, S,Coluccia, E.Mostacci
J.Therm.Anal. 30, 1283 (1985)

/ 80 / T.Morimoto, T.Kadota, H.Yanazawa, S.Kittaka
Bull.Chem.Soc.Jpn. 53, 26 (1980)

/ 81 / P.Hobza, J.Sauer, C.Morgeneyer, J.Hurych, R.Zahradnik
J.Phys.Chem. 85, 4061 (1981)

/ 82 / M.L.Hair
J.Non-Cryst.Solids 19, 299 (1975)

/ 83 / P.R.Ryason, B.G.Russel
J.Phys.Chem 79, 1276 (1975)

/ 84 / G.Curthoys, V.Y.Davydov, A.V.Kiselev, S.A.Kiselev
J.Coll.Int.Sci. 48, 58 (1974)

/ 85 / M.R.Basila
J.Chem.Phys. 35, 1151 (1961)

/ 86 / G.A.Galkin
Zh.Prikl.Spekt. 24, 53 (1976)

/ 87 / G.A.Galkin, A.V.Kiselv, V.I.Lygin
Zh.Fiz.Khim. 43, 1992 (1969)

/ 88 / F.H.Hambleton, J.A.Hochey, J.A.G.Taylor
Trans.Faraday Soc. 62, 795 (1966)

/ 89 / E.Borello, A.Zecchina, C.Morterra
J.Phys.Chem. 71, 2938 (1967)

/ 90 / A.V.Kiselev
Disc. Faraday Soc. 52, 14 (1971)

/ 91 / J.J.Fripiat, J.Uytterhoeven
J.Phys.Chem. 66, 800 (1962)

/ 92 / A.V.Kiselev
Kolloidn.Zh. 24, 22 (1962)

/ 93 / P.Naccache, R.Imelik
Bull.Soc.Chim. 404 (1959)

/ 94 / J.J.Fripiat
Bull.Soc.Chim. 626 (1958)

/ 95 / V.Y.Davydov, A.V.Kiselev, S.A.Kiselev
Kolloidn.Zh. 41, 227 (1979)

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606